

SÉRIE A, N° 772.

N° D'ORDRE :

1555.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. R. MARCELIN,

Agrégé de l'Université.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE PHYSICO-CHIMIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7^{juin} 1914, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*

BOUTY,

PERRIN,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1914

E A, N° 772.

D'ORDRE :

4555.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. R. MARCELIN,

Agrégé de l'Université.



1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE PHYSICO-CHIMIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1914, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*
BOUTY, { *Examineurs.*
PERRIN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur ..	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KŒNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PÉREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A MON MAITRE

MONSIEUR G. LIPPMANN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance
et de grande admiration.

A MES MAITRES

P. LANGEVIN ET JEAN PERRIN.

Sincère témoignage de reconnaissance
et de respectueuse affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MONSIEUR P. WIRIATH,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DU COMMERCE.

Avec toute ma reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA

CINÉTIQUE PHYSICO-CHIMIQUE.

INTRODUCTION.

I. LA THERMODYNAMIQUE NE PEUT SERVIR A PRÉVOIR LA MARCHE DES PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES. — Le cas des transformations réversibles mis à part, il est impossible de traduire le principe de Carnot sous forme d'équations mathématiques. Une transformation réversible étant toujours constituée par une série d'états d'équilibre, nous sommes conduits tout naturellement à la conclusion suivante : *Les deux principes de l'énergétique peuvent servir pour la construction d'une statique, on ne saurait les utiliser pour édifier une dynamique.*

Voici un système physico-chimique, en repos sous l'influence de plusieurs facteurs d'action; modifions brusquement la valeur de quelques-uns d'entre eux, le système évoluera vers un nouvel état d'équilibre. La Thermodynamique nous apprend que pendant la transformation, certaines grandeurs liées à l'état du système varient dans un sens toujours le même. Qu'on lui demande maintenant de préciser suivant quelle loi se modifie la valeur de l'entropie ou celle des potentiels thermodynamiques, qu'on lui demande de nous renseigner sur la

vitesse avec laquelle ces fonctions varient : la question restera sans réponse.

Ainsi le besoin se fait sentir de principes nouveaux qui serviraient à établir une dynamique énergétique dans laquelle viendrait se fondre comme cas particulier la statique que nous possédons aujourd'hui. Contribuer à aplanir la voie qui conduira à ces principes, tel est, d'un point de vue général, le but que je me suis proposé.

Avant d'indiquer dans quel sens se sont poursuivis mes efforts, je dois donner les lignes directrices des travaux qui les ont précédés.

II. LA DYNAMIQUE DE DUHEM. — Il n'est pas besoin d'insister longuement sur les beaux travaux de M. Duhem; le savant professeur de Bordeaux a pris soin d'ailleurs de nous en donner lui-même un exposé d'ensemble très bref et très lumineux dans son petit Livre sur : *L'évolution de la Mécanique* ⁽¹⁾.

Lorsqu'on fait usage du potentiel thermodynamique, on trouve que les principes de l'Énergétique peuvent se mettre exactement sous la forme que Lagrange avait donnée aux relations de sa statique. Dès lors, pour passer des lois de l'équilibre aux lois du mouvement dans les transformations irréversibles, le procédé qui s'offre en premier au physicien consiste à imiter la méthode de d'Alembert : aux équations de la statique énergétique, on ajoutera des termes complémentaires. M. Duhem a fort bien montré où et comment il importait de retoucher

(1) Pour plus de détails, on consultera : P. DUHEM, *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, 3^e Partie (*Journal de Mathématiques*, 4^e série, t. X, 1894, p. 203); *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques* (*Mémoire de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 5^e série, t. II, 1896), *Traité élémentaire de Mécanique chimique fondé sur la Thermodynamique*, Livre II, t. I, p. 201, Paris 1897.

les équations de la thermodynamique pour en élargir le sens; malheureusement, dans l'état actuel de la Science, il n'a pu donner que quelques indications très générales sur la forme des termes complémentaires que l'on doit ajouter.

Des idées très analogues à celles qui précèdent ont aussi été formulées par L. Natanson ⁽¹⁾ et Helmholtz ⁽²⁾.

III. LA DYNAMIQUE DES SYSTÈMES PHYSICO-CHIMIQUES.

— Dans les cas les plus divers, la théorie de Duhem donne des renseignements sur l'allure générale des transformations irréversibles; par contre, elle reste un peu imprécise lorsqu'il s'agit d'en prévoir les détails. L'expérimentateur pressé d'exposer ses résultats ne saurait donc s'en contenter; insensible aux beautés d'une vue d'ensemble, il sacrifiera la généralité pour écrire une formule qui ne vise qu'à être une traduction complète d'un cas particulier. Ainsi, *sans lien commun*, se sont constituées toutes les règles particulières qui constituent la dynamique physico-chimique telle qu'on la trouve exposée dans les ouvrages classiques de Van't Hoff et de Nernst.

IV. IDÉES GÉNÉRALES DE LA PREMIÈRE PARTIE DE CE TRAVAIL. — Dans son travail, Duhem part d'un énoncé général pour redescendre aux cas particuliers. Il m'a semblé qu'il n'était pas sans intérêt de suivre la méthode inverse en cherchant à dégager les caractères communs aux diverses règles de la dynamique physico-chimique. J'ai donc dressé la liste des formules relatives aux vitesses

⁽¹⁾ L. NATANSON, Mémoires divers publiés à partir de 1896 dans le *Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie* et dans la *Zeitschrift für physikalische Chemie*.

⁽²⁾ *Ueber die physikalische Bedeutung des Princips der Kleinsten Wirkung* (Borchardt's Journal für Mathematik Bd. C, 1886, p. 137 et 213; *Abhandlungen*, Bd III, p. 203).

de transformation; ceci fait, j'ai cherché à condenser ces formules en une expression unique ne contenant que des grandeurs thermodynamiques. Il s'est trouvé que le problème ainsi posé n'est pas insoluble : *en dehors de toute théorie, par un choix convenable de variables, il est possible de résumer en une seule toutes les lois particulières étudiées en Chimie physique et relatives à l'évolution des systèmes irréversibles.*

D'une manière plus précise, rendant concrète une intuition commune à tous les chimistes ⁽¹⁾, j'ai cherché à mettre en évidence dans toutes les formules le terme que Gibbs a défini comme étant l'affinité ⁽²⁾; j'ai constaté alors qu'elle se ramènent toutes à une forme unique : *l'instinct du chimiste ne s'égare pas quand il regarde la température et l'affinité comme des facteurs qui déterminent les vitesses de réactions.*

La méthode précédente conduit à une relation qui traduit littéralement les faits, mais dont la signification théorique échappe tout d'abord; nous verrons que si l'on cherche à en pénétrer le sens, elle apparaît bientôt comme une conséquence très directe de la loi de distribution de Boltzmann-Gibbs (Généralisation de la loi de distribution de Maxwell).

V. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES VITESSES DE TRANSFORMATION. — Après avoir précisé l'action de l'affinité sur les vitesses de transformation, je me suis proposé de déterminer l'influence de la température.

Généralisant la méthode exposée au paragraphe précédent, j'avais tout d'abord cherché à formuler en fonction de grandeurs déjà connues les termes qui décèlent le rôle

(1) Cette idée se trouve par exemple très nettement exprimée dans les *Leçons de Chimie physique*, de Van't Hoff, 1^{re} Partie, p. 175 et suiv. (Édition française).

(2) Voir plus loin, Chap. I, § III.

de la température. Une étude plus attentive m'a montré qu'il convenait de renverser la question : *l'influence de la température ne peut s'exprimer en fonction de quantités déjà définies; son étude, tout au contraire, nous livre une grandeur chimique extrêmement importante.*

Van't Hoff a fait observer il y a déjà longtemps que si toutes les molécules d'un gaz en réaction étaient dans le même état, elles devraient toutes réagir au même instant. L'expérience étant très loin de vérifier cette conclusion, nous devons diviser les molécules en deux groupes.

1^o *Les molécules dans l'état moyen* incapables de réagir;

2^o *Les molécules actives* qui se trouvent dans un état exceptionnel (état critique) permettant une transformation.

Nous verrons que la règle de Boltzmann-Gibbs permet d'évaluer l'énergie critique nécessaire pour amener une molécule de l'état moyen à l'état actif, à condition toutefois d'avoir fait d'autre part l'étude expérimentale de l'influence de la température sur la transformation étudiée.

On ne confondra pas l'énergie critique avec l'énergie de réaction; cette dernière mesure la différence des énergies présentées à l'état moyen par deux édifices moléculaires (produit initial, produit final) composés des mêmes matériaux, mais d'architecture différente. L'énergie critique, elle, mesure l'effort nécessaire pour amener ces édifices à l'état instable où ils peuvent réagir. Il paraît bien que *c'est là une grandeur de première importance au point de vue chimique.* Sa détermination permettra de substituer à la notion qualitative de valence une expression numérique.

Poursuivant les considérations précédentes, j'ai trouvé que les vitesses de réactions en fonction de la température

s'expriment par une relation identique à celle que fournit l'expérience ⁽¹⁾.

VI. ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION. — A côté des travaux précédents, j'ai effectué au laboratoire une série de recherches sur l'évaporation dans le vide des solides et des liquides. Cette étude présente de très grandes diffi-

(1) L'influence de la température sur les vitesses de transformation n'a guère été étudiée théoriquement que pour les réactions en milieu homogène. On trouvera un historique très clair de cette question dans un remarquable article de M. Berthoud (*Journal de Chimie physique*, décembre 1912.) Je n'ai pas cru devoir reproduire ici cet historique; j'en indiquerai toutefois les principaux points :

1° Van't Hoff donne une formule capable de traduire les faits expérimentaux.

2° Arrhénius introduit la notion de molécule active. Selon lui, le fait pour une molécule d'être active correspond déjà à une transformation chimique, de telle sorte que la concentration C en molécules actives se calcule en utilisant la relation thermodynamique

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

(U chaleur de formation des molécules actives à partir des autres).

3° Goldschmidt définit comme molécules actives celles qui ont une vitesse supérieure à une limite donnée; utilisant alors la formule de distribution de Maxwell, il cherche à retrouver la formule empirique de Van't Hoff.

4° Berthoud reste sur le terrain de la théorie cinétique, mais se rend compte qu'on ne peut définir l'activité d'une molécule uniquement par sa vitesse et qu'il y a lieu de faire intervenir encore ses variables internes. Par une intuition heureuse, il admet que la relation d'Arrhenius reste vraie alors même qu'on abandonne la définition de molécules actives proposée par le grand savant suédois. Nous verrons dans ce travail que l'intuition de Berthoud peut se justifier si l'on fait intervenir, non plus la règle de distribution de Maxwell relative aux seules vitesses, mais celles de Boltzmann-Gibbs relative à tous les paramètres qui définissent l'état d'une molécule.

cultés expérimentales; elle ne m'en a pas moins paru nécessaire en raison de son importance, non seulement dans l'ordre des idées examinées jusqu'ici, mais encore à un point de vue différent sur lequel je vais insister un instant : Je voudrais indiquer maintenant sur un exemple particulier *tout le profit que peut tirer la théorie cinétique de l'examen des phénomènes irréversibles.*

Une vapeur saturée doit refléter, en partie au moins, les propriétés de la phase condensée qu'elle prolonge. En l'observant attentivement nous avons, en quelque sorte, un moyen d'atteindre la théorie cinétique des liquides et des solides par comparaison avec la théorie cinétique des gaz beaucoup mieux connue.

Au point de vue moléculaire, les relations d'un corps avec sa vapeur saturée se présentent comme un état stationnaire résultant d'échanges égaux de matière entre les deux phases en présence. Supprimons l'une d'elles et mesurons la vitesse avec laquelle celle qui reste disparaît; du même coup, nous serons renseignés sur l'équilibre statistique étudié et sur l'importance des échanges mutuels.

Procédant de la sorte, j'ai trouvé que *les emprunts de matière faits par la phase condensée à sa vapeur sont d'autant moins importants que la température est plus basse; il est assez vraisemblable qu'à froid les molécules de vapeur rebondissent toutes sur la phase condensée et qu'au contraire elles sont toutes captées à chaud.*

Sans pouvoir remercier tous ceux à qui je dois ma formation intellectuelle, qu'il me soit permis au moins d'exprimer ici ma très profonde gratitude à quelques-uns d'entre eux. Je tiens d'abord à exprimer ma très vive reconnaissance à mon illustre Maître M. G. Lippmann sous la direction et dans le laboratoire duquel ce travail a été effectué. Je veux aussi remercier bien vivement M. J. Perrin qui, depuis de longues années, n'a cessé de s'intéresser à

moi et de me donner de très précieux conseils; M. Langevin dont j'ai eu la rare fortune de pouvoir suivre depuis six ans les cours si riches d'idées qu'il professe au Collège de France.

Je me fais aussi un agréable devoir d'offrir tous mes remerciements à M. Maneuvrier, Directeur-adjoint du laboratoire des Recherches Physiques, qui a mis généreusement à ma disposition les ressources de son service; à M. Guillet, qui a témoigné au développement de ces recherches le plus actif intérêt; à MM. Duffau et Aubert, préparateurs, qui m'ont prêté l'aide la plus amicale.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

Recherche d'une formule synthétisant les lois de la dynamique physico-chimique relatives aux transformations à température constante.

Nous avons vu dans l'Introduction que le cas des transformations réversibles mis à part, il est impossible de traduire le principe de Carnot sous forme d'équations mathématiques.

Pour constituer une dynamique physico-chimique, un énoncé nouveau est donc nécessaire; comment l'obtenir? Nous examinerons d'abord les expériences faites à température constante sur les vitesses de transformation, nous dresserons la liste des formules établies par voie empirique; ceci fait, il ne restera plus qu'à tenter de les condenser en une expression unique où, seules, des grandeurs thermodynamiques interviennent.

Il s'agit, somme toute, *par un choix convenable de*

variable, de résumer en une seule égalité toutes les lois particulières relatives à l'évolution des systèmes irréversibles. Nous parviendrons à ce résultat sans faire appel à aucune théorie, en donnant simplement une traduction littérale des faits en langage thermodynamique. Il suffira de mettre en évidence dans toutes les formules empiriques l'expression que Gibbs a nommé affinité.

I. — LOIS EXPÉRIMENTALES SUR LES VITESSES DE TRANSFORMATION. — Suivant le plan établi, nous allons d'abord passer en revue les principales lois relatives aux transformations à température constante.

1° *Cristallisation. Transformation des corps polymorphes.* — A température constante, la vitesse de cristallisation d'un liquide surfondu est constante ⁽¹⁾. — Il en est de même pour un corps qui, cristallisé sous une forme instable, se transforme en sa variété stable (soufre).

2° *Diffusion.* — (Loi de Fick) Dans le cas simple où la concentration du corps dissous ne varie que dans le sens de la verticale, la loi de Fick s'énonce ainsi : *La quantité d'un corps dissous qui passe à chaque instant à travers l'unité de surface d'un plan horizontal est proportionnelle à la différence de concentration de part et d'autre de ce plan.*

S. l'on désigne par dN le nombre de molécules-grammes qui passe durant le temps dt à travers la surface considérée, on a :

$$\frac{dN}{dt} = M(C_2 - C_1),$$

M étant le coefficient de diffusion, C_1 et C_2 les concentrations de part et d'autre du plan considéré.

3° *Évaporation. Sublimation* (Loi de Dalton). — La

(1) TAMMAN, *Zeitsch. für physik. Chemie.* Articles divers, 1897-1899.

vitesse de vaporisation d'un liquide à température constante est donnée par

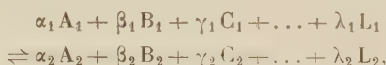
$$v = \frac{dN}{dt} = M(C_p - C_p),$$

où C_p désigne la concentration de la vapeur saturée, C_p la concentration actuelle de la vapeur, et M une constante.

4° *Deshydratation des cristaux* (Urbain et Boulanger) (1). — Même formule. Dans ce cas C_p désigne la concentration qui correspond à la tension maxima de dissociation, C_p la tension de vapeur de l'eau dans l'atmosphère qui entoure effectivement le cristal au moment où l'on mesure la vitesse v .

5° *Dissolution* (Noyes et Whitney) (2). — Même formule. C_p désigne ici la concentration d'équilibre du solide et de la dissolution à la température considérée et C_p la concentration actuelle.

6° *Réaction chimique en milieu homogène*. — Lorsqu'une réaction chimique obéit à l'équation



un raisonnement cinétiste vérifié d'ailleurs par l'expérience (3) conduit à admettre que, pour cette même réaction, la vitesse de transformation à température constante $\frac{dN}{dt}$ est donnée par

$$\frac{dN}{dt} = M(C_{A_1}^{\alpha_1} C_{B_1}^{\beta_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1} - K C_{A_2}^{\alpha_2} C_{B_2}^{\beta_2} \dots C_{L_2}^{\lambda_2}),$$

(1) *C. R. Acad. Sc.*, 16 décembre 1912.

(2) *Zeitschrift für physik. Chemie*, t. XXIII, 1897, p. 689.

(3) Voir de nombreux exemples dans les *Leçons de Chimie physique* de Van't Hoff, 1^{re} Partie, p. 185 et suiv. (édition française); voir aussi le *Traité de Chimie générale* de Nernst, t. II, Chap. V, p. 125 (édition française).

où les C désignent les concentrations actuelles et N le nombre d'unités moléculaires correspondant au premier membre de l'équation chimique. (L'unité moléculaire considérée ici correspond donc à α_1 molécules-grammes de A_1 , plus β_1 molécules grammes de B_1 , ..., plus λ_1 molécules-grammes de L_1) M désigne une constante, et K la constante de la loi d'action de masse.

II. — SYSTÈME PROGRESSIF ET SYSTÈME RÉGRESSIF.

— Dans tous les cas examinés ici, on a en réalité deux systèmes antagonistes qui évoluent en sens contraire, la vitesse que l'on observe est la résultante des vitesses de chacun d'eux. Je nommerai *système progressif* celui dont nous voyons la masse augmenter et *système régressif* celui qui disparaît au profit du précédent. Quand un liquide se vaporise, le liquide est le système régressif, la vapeur le système progressif.

III. — ANALOGIE MÉCANIQUE. —

En dehors de toute théorie, nous nous proposons maintenant de résumer toutes les relations qui précèdent en une formule qui ne ferait intervenir que les grandeurs très générales que l'on considère en Thermodynamique. Le problème revient donc simplement à faire un changement de variables et la seule difficulté est de *choisir convenablement les nouvelles variables*. Pour faire ce choix, nous nous laisserons guider par une analogie mécanique.



Fig. 1.

Considérons deux cordons élastiques AB et CD fixés d'une manière invariable en A et D et reliés entre eux par deux crochets B et C (*fig. 1*).

Lorsque l'équilibre est réalisé, les tensions F_{AB} et F_{CD} .

des deux cordons sont égales et de sens contraires.

Déplaçons les deux crochets B et C vers A par exemple, les tensions des deux cordons ne seront plus égales, on aura $F'_{AB} < F'_{CD}$. Lâchons les deux crochets, ils vont revenir vers leurs positions d'équilibre avec une certaine vitesse $\frac{dx}{dt}$. Quelle est cette vitesse? Comme les deux tensions jouent un rôle symétrique, il est vraisemblable qu'en chaque point on aura

$$\frac{dx}{dt} = f(F'_{CD}) - f(F'_{AB}).$$

Supposons exactes les lois de l'élasticité, les forces F'_{CD} et F'_{AB} dériveront toutes deux respectivement des potentiels ψ_{CD} et ψ_{AB} , on pourra dès lors écrire

$$\frac{dx}{dt} = f\left(\frac{\partial}{\partial x} \psi_{CD}\right) - f\left(\frac{\partial}{\partial x} \psi_{AB}\right).$$

Considérons maintenant un complexe physico-chimique en train de se transformer; on pourra représenter à chaque instant son état en prenant sur une droite Ox une longueur AB proportionnelle à la masse du système progressif (même figure) et une longueur CD proportionnelle à la masse du système régressif. Son évolution sera figurée par les déplacements du point BC. Quelles sont les grandeurs qui joueront le rôle que jouaient tout à l'heure les tensions? Il apparaît comme assez vraisemblable que ce sont les affinités des deux systèmes antagonistes; ne sait-on pas en effet qu'elles deviennent égales lorsque l'équilibre est atteint, lorsque le point représentatif BC est immobile; c'est là d'ailleurs, comme je le faisais remarquer dans l'Introduction, une notion toute intuitive pour les chimistes.

Voici un cristal en équilibre avec son liquide, l'affinité du cristal pour le liquide est égale et de signe contraire à celle du liquide pour le cristal. Si maintenant ce même

cristal se trouve en présence de son liquide en surfusion, les deux affinités n'auront pas cessé d'exister, elles lutteront en sens contraires et détermineront toutes deux la marche du phénomène. Seulement, comme l'affinité du cristal est plus grande, on observe un phénomène unilatéral; à notre échelle, nous ne voyons qu'une seule chose : la phase solide rongant la phase liquide ⁽¹⁾.

On peut présenter d'une manière un peu plus générale l'analogie qui précède.

« La statique énergétique suit en son développement une marche parallèle à la statique de la mécanique rationnelle » (Duhem) : que l'on se donne le potentiel d'un système physico-chimique ou mécanique et, du même coup, par application du principe des déplacements virtuels, on se trouve en état d'écrire les équations d'équilibre.

Si nous remarquons maintenant que le mouvement d'un système mécanique se peut facilement prévoir, lorsqu'on possède à chaque instant l'expression de son potentiel, on sera conduit à penser que l'évolution d'un complexe physico-chimique est, elle aussi, déterminée par la connaissance des potentiels thermodynamiques ⁽²⁾ des deux

⁽¹⁾ Cette remarque, déjà indiquée par J. Perrin, lui a servi pour retrouver *a priori* la forme des courbes de Tamman donnant la vitesse de cristallisation d'un liquide surfondu en fonction de la température. C'est le lieu d'indiquer ici que, plus ou moins consciemment, je dois à l'enseignement de M. Perrin un certain nombre des idées exprimées dans ce travail.

⁽²⁾ On sait que les notions de potentiel thermodynamique et d'énergie utilisable correspondent à une seule et même chose. Il s'agit dans ce travail de l'étude de phénomènes irréversibles; peut-on parler encore d'énergie utilisable alors que cette grandeur se présente d'ordinaire pour des transformations réversibles? Cela n'est pas douteux; pourtant, afin d'éviter toute ambiguïté, je vais rappeler ce qu'il faut entendre par l'énergie utilisable d'un système en voie de transformation.

A un instant quelconque de la transformation, il est possible, et cela à température constante :

systèmes antagonistes ⁽¹⁾. Au lieu de faire intervenir les potentiels, il est souvent plus commode et plus clair d'utiliser les forces généralisées au sens de la mécanique de Lagrange; il faut entendre par là les dérivées du potentiel par rapport aux variables indépendantes. Dans le cas par exemple d'un complexe physico-chimique qui évolue à température constante, nous prendrons comme variable le nombre d'unités moléculaires N que contient un des systèmes antagonistes. Ceci fait, au lieu de faire intervenir pour ces deux systèmes les énergies utilisables ψ_1 et ψ_2 nous nous servirons des dérivées $\frac{d\psi_1}{dN_1}$ et $\frac{d\psi_2}{dN_2}$.

1° De séparer les divers éléments du système qui évolue (séparation du solide et du liquide surfondu dans le cas de la cristallisation).

2° D'utiliser ces éléments pour fabriquer d'une manière réversible le système qui se serait formé spontanément sans notre intervention (évaporation du liquide sous sa tension de vapeur P , détente réversible de la vapeur de la pression P à la tension p du solide, condensation de la vapeur sur le solide).

En agissant de la sorte, on aurait pu récupérer un certain travail : *Ce travail, perdu lorsque la transformation se poursuit d'elle-même, est une fonction bien définie de l'état du système; il mesure la perte possible d'énergie utilisable $\psi - \psi_E$ de ce système depuis l'état initial jusqu'à l'état d'équilibre final.*

⁽¹⁾ Au début de ces recherches, au lieu de faire intervenir séparément les potentiels des deux systèmes antagonistes, j'avais utilisé le potentiel global ψ de l'ensemble. Dans cette voie, je suis parvenu à l'énoncé qualitatif suivant :

Les vitesses de transformation à température constante $\frac{dN}{dt}$, d'un système physico chimique, sont d'autant plus grandes que les variations d'énergie utilisable $\Delta\psi$ qui correspondent à la transformation d'une quantité donnée de matière Δn sont elles-mêmes plus considérables. En d'autres termes, plus la valeur absolue de $\frac{\Delta\psi}{\Delta n}$ est grande, plus $\frac{dN}{dt}$ est important.

Cette règle se vérifie très bien; j'ai donné quelques exemples de son application dans le *Journal de Chimie physique* (t. IX, n° 2).

On sait d'après Gibbs qu'au signe près, ces grandeurs définissent d'une manière précise ce que l'on désignait jadis sous le terme vague d'*affinité* ⁽¹⁾.

(1) Je rappelle ici la *définition de l'affinité*. Donnons-nous une phase composée par le mélange de divers corps A, B, C et proposons-nous d'*arracher* à ce système par un moyen quelconque (évaporation, séparation à travers des cloisons semi-perméables) dN_A molécules-grammes du corps A; en d'autres termes, proposons-nous de faire un *fractionnement infinitésimal*; pour parvenir à ce résultat, il faudra dépenser une quantité d'énergie utilisable $\Delta\psi_A$.

Si l'on tente, pour les divers corps A, B, C d'extraire un *même nombre* de molécules-grammes de A, de B et de C, les quantités $\Delta\psi_A$, $\Delta\psi_B$, $\Delta\psi_C$ correspondantes caractériseront en quelque sorte « l'attachement » de A, B, C pour la phase considérée. D'une manière plus précise on prendra en valeur absolue pour l'*affinité* les variations de l'énergie utilisable rapportées à une molécule-gramme, c'est-à-dire les grandeurs

$$\frac{d\psi_A}{dN_A}, \quad \frac{d\psi_B}{dN_B}, \quad \frac{d\psi_C}{dN_C}.$$

En valeur algébrique et avec les conventions usuelles, les affinités sont mesurées par

$$-\frac{d\psi_A}{dN_A}, \quad -\frac{d\psi_B}{dN_B}, \quad -\frac{d\psi_C}{dN_C}.$$

Ceci provient de l'habitude que l'on a de considérer dN comme positif quand on ajoute de la matière à la phase initiale et comme négatif quand on en retranche. Bien entendu, tout ce qui précède n'a de sens que si l'on spécifie dans quel état on abandonnera les corps après la séparation; on fera à ce sujet la convention suivante : Les produits fractionnés devront se retrouver à la température qu'ils avaient dans le mélange. Cette précision reste d'ailleurs insuffisante; si, d'eau de mer à la température T j'extrais de l'eau pure à la même température, je dois encore ajouter, pour définir complètement mon fractionnement, si mon eau pure est à l'état liquide ou à l'état gazeux. Faute de conventions à cet égard, on en est réduit à définir les affinités à une constante près, ce qui d'ailleurs ne présente aucun inconvénient pratique.

Bref, si d'une phase on extrait une des substances qui la compose en laissant la masse homogène et sans changer ni sa température ni son volume, la variation d'énergie utilisable divisée par la quantité

IV. ÉNONCÉ QUANTITATIF. — Il ne reste plus maintenant qu'à nous laisser guider par les analogies précédentes ⁽¹⁾.

Réservant l'indice 1 au système régressif et l'indice 2 au système progressif, comptant de plus les énergies utilisables ψ des deux systèmes à partir des états qui correspondent à l'équilibre ⁽²⁾ (désignés par l'indice E) nous sommes conduits à poser

$$\frac{dN}{dt} = f \left[\frac{d(\psi_1 - \psi_{1E})}{dN_1} \right] - f \left[\frac{d(\psi_2 - \psi_{2E})}{dN_2} \right].$$

de substance retranchée, mesure au signe près l'affinité de la substance pour la phase donnée.

Contrairement à ce que l'on pense parfois l'affinité chimique, telle que l'a définie Gibbs, est une grandeur mesurable physiquement; tout revient à suivre quantitativement la marche d'un fractionnement.

On disait autrefois qu'un corps a beaucoup d'affinité pour un autre lorsque leur séparation, à travail extérieur nul, exigeait beaucoup de chaleur. La réforme de Gibbs revient donc à remplacer dans la définition le mot *énergie* par ceux d'*énergie utilisable* (voir PERRIN, *Les Principes*).

Une dernière remarque est nécessaire. L'affinité d'un constituant d'une phase se définit d'ordinaire lorsque l'équilibre est atteint. Rien n'empêche d'étendre la définition à un système en voie de transformation; il importera seulement d'*enlever* réversiblement le corps dont on veut mesurer l'affinité, et cela en un temps assez court pour qu'on puisse considérer comme invariable l'état de la phase étudiée. Si la phase ne reste pas homogène, on définira l'affinité en chaque point (voir aussi l'avant dernière note).

⁽¹⁾ Il ne faudrait pas toutefois pousser l'analogie trop loin. Il importe par exemple d'observer que, dans les systèmes physico-chimiques, les vitesses dépendent de l'état présent du système et non des états antérieurs. Dans les équations de mouvement qu'utilisera la dynamique physico-chimique, les dérivées secondes par rapport au temps ne devront pas intervenir; il n'y aura pas de place pour des termes d'inertie (absence de phénomènes oscillatoires); à ce point de vue, la différence avec la mécanique rationnelle est très nette.

⁽²⁾ De même on peut compter l'énergie potentielle des élastiques en prenant comme origine leur état de repos.

Après divers tâtonnements et en utilisant une voie sensiblement inverse à celle qu'on suivra maintenant pour la clarté de l'exposition, on arrive à mettre cette vitesse sous la forme d'une différence d'exponentielles.

La formule

$$(1) \frac{dN}{dt} = M \left\{ \exp. \left[\frac{1}{RT} \frac{d(\psi_1 - \psi_{1E})}{dN_1} \right] - \exp. \left[\frac{1}{RT} \frac{d(\psi_2 - \psi_{2E})}{dN_2} \right] \right\}$$

permet de retrouver toutes les lois particulières indiquées au début de cet exposé.

M est une constante dépendant seulement de la température et de la nature des corps en présence, R désigne la constante des gaz et T la température absolue, dN sera compté positivement lorsqu'on ajoute de la matière.

Au lieu de mettre en évidence le potentiel thermodynamique on peut utiliser l'affinité $\mathfrak{A}$, la formule précédente s'écrit alors

$$(1 \text{ bis}) \quad \frac{dN}{dt} = M \left[\exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{1E} - \mathfrak{A}_1}{RT} \right) - \exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{2E} - \mathfrak{A}_2}{RT} \right) \right].$$

Fixons séparément notre attention sur chacun des deux systèmes antagonistes, on a

$$v_1 = M \exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{1E} - \mathfrak{A}_1}{RT} \right), \quad v_2 = M \exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{2E} - \mathfrak{A}_2}{RT} \right).$$

En d'autres termes, *les variations des logarithmes népériens des vitesses sont proportionnelles aux variations des affinités* ⁽¹⁾. A la même température et pour deux états

(1) La constante M a une signification très simple. Lorsque l'équilibre est atteint, on a par définition

$$\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_{1E}, \quad \mathfrak{A}_2 = \mathfrak{A}_{2E};$$

par suite

$$v_1 = v_2 = M.$$

A ce moment donc, les deux systèmes antagonistes évoluent en sens contraires avec des vitesses égales. En valeur absolue, la vitesse commune est alors mesurée par M.

différents (état' et état'') on a :

$$\ln v'_1 - \ln v''_1 = - \frac{\mathfrak{A}'_1 - \mathfrak{A}''_1}{RT}, \quad \ln v'_2 - \ln v''_2 = - \frac{\mathfrak{A}'_2 - \mathfrak{A}''_2}{RT}.$$

La fin de ce Chapitre ne comportera aucune idée nouvelle. Dans les développements qui vont suivre, je me propose simplement de faire les calculs qui montrent que de la formule (1), on déduit très facilement toutes les lois particulières énoncées au premier paragraphe (1).

V. APPLICATIONS A LA CRISTALLISATION ET A LA TRANSFORMATION DES CORPS POLYMORPHES. — Dans un vase maintenu à température constante T se trouvent N_1 molécules-grammes d'un liquide surfondu (système régressif) et N_2 molécules-grammes du solide correspondant (système progressif) : au total $N = N_1 + N_2$ molécules-grammes de matière. Il s'agit de trouver la *vitesse moléculaire* de cristallisation (2).

Nous désignerons par p la tension de vapeur du solide, par P celle du liquide, par ψ_s l'énergie utilisable d'une molécule-gramme à l'état solide.

Système régressif (liquide). — Évaluons $\psi_1 - \psi_{1E}$, pour cela :

1° Évaporons les N_1 molécules-grammes liquides sous leur pression de vapeur P ; on aura, en assimilant la vapeur

(1) Il n'est peut-être pas sans intérêt de faire observer que très peu de temps après moi, le professeur Kohnstamm et le Dr Scheffer, de l'Université d'Amsterdam, sont arrivés pour les réactions en milieu homogène à un résultat très voisin de celui qui précède ; cette coïncidence donne à sa façon une justification de la formule (1) : R. MARCELIN, Communication à l'Académie des Sciences, 5 décembre 1910. — KOHNSTAMM et SCHEFFER, Communication à l'Académie royale des Pays-Bas, 24 décembre 1910.

(2) La surface de contact liquide-solide doit évidemment avoir toujours la même valeur,

à un gaz parfait ($PV = RT$ pour une molécule-gramme)

$$\Delta_1 \psi_1 = -N_1 PV = -N_1 RT.$$

2° Faisons passer la pression de vapeur de P à p

$$\Delta_2 \psi_1 = - \int_P^p dv = + N_1 RT \int_P^p \frac{dp}{p} = - N_1 RT \ln \frac{P}{p}.$$

3° Condensons la vapeur sur le solide

$$\Delta_3 \psi_1 = + N_1 RT.$$

A ce moment les N_1 molécules-grammes se trouvant à l'état solide, on a :

$$\begin{aligned} N_1 \psi_s &= \psi_1 + \Delta_1 \psi_1 + \Delta_2 \psi_1 + \Delta_3 \psi_1 = \psi_1 - N_1 RT \ln \frac{P}{p}, \\ \psi_1 &= N_1 \left(\psi_s + RT \ln \frac{P}{p} \right). \end{aligned}$$

Lorsque l'équilibre est atteint, ces N_1 molécules sont à l'état solide; donc

$$\psi_{1E} = N_1 \psi_s;$$

dès lors

$$\psi_1 - \psi_{1E} = N_1 RT \ln \frac{P}{p}$$

$$\frac{1}{RT} \frac{d}{dN_1} (\psi_1 - \psi_{1E}) = \ln \frac{P}{p}.$$

Système progressif (solide). — Les N_2 molécules-grammes solides étant à l'état d'équilibre, on a

$$\psi_2 - \psi_{2E} = 0, \quad \frac{1}{RT} \frac{d}{dN_2} (\psi_2 - \psi_{2E}) = 0.$$

D'après la formule générale, la vitesse de cristallisation est donnée par la relation

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp. \left(\ln \frac{P}{p} \right) - \exp. (0) \right] = M \left(\frac{P}{p} - 1 \right) = \text{const.}$$

M , P et p étant fixés avec T ; il en résulte que la vitesse

de cristallisation à température donnée est constante. On voit qu'elle est nulle pour $p = P$, c'est-à-dire lorsque le solide peut rester en équilibre avec le liquide ⁽¹⁾.

On procéderait de même pour les transformations de variétés polymorphes.

VI. DIFFUSION. — Considérons un vase de section unité (*fig. 2*), au-dessous d'un plan horizontal P se trouve une solution de concentration moléculaire c_1 occupant

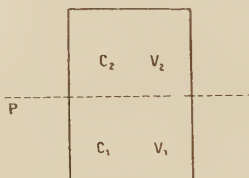


Fig. 2.

un volume V_1 et contenant par conséquent $N_1 = c_1 V_1$ molécules-grammes. Au-dessus du plan P se trouve la même solution à la concentration c_2 occupant le volume V_2 et contenant par suite $N_2 = c_2 V_2$ molécules-grammes ⁽²⁾.

⁽¹⁾ D'une manière générale, lorsque l'on pose dans la formule générale $\frac{dN}{dt} = 0$, on retrouve les conditions d'équilibre imposées par la thermodynamique.

⁽²⁾ Les conditions dans lesquelles nous nous plaçons sont celles que l'on se donne quand on énonce la loi fondamentale de la diffusion. Ces conditions sont difficiles à réaliser expérimentalement; d'ordinaire, on dispose seulement d'une solution dont la concentration varie d'une manière régulière lorsque le régime est établi. On sait comment il est possible d'établir à partir de la formule fondamentale l'équation aux dérivées partielles relative à cette dernière solution. Sans qu'il soit besoin d'insister, on conçoit qu'une transformation analogue puisse se faire à partir de la formule générale que j'ai proposée. Cette remarque d'ailleurs est valable non seulement dans le cas de la diffusion, mais dans tous les cas où l'expérience nous conduira à étudier l'évolution d'un système dont les propriétés varient de manière continue d'un point à un autre.

Si $c_1 > c_2$ la partie inférieure du vase constitue le système régressif et la partie supérieure le système progressif. Il s'agit de savoir combien le premier système abandonne en définitive de molécules-grammes à l'autre durant une seconde.

Nous désignerons par C la concentration d'équilibre

$$\left(C = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2} \right).$$

Disons enfin que pour calculer les affinités, nous utiliserons une solution auxiliaire de concentration A ; nous écrirons ψ_A pour l'énergie utilisable d'une molécule-gramme du corps dissous dans cette solution.

Ces notations étant posées, calculons l'énergie utilisable ψ_1 du premier système. Celui-ci pourrait s'obtenir en faisant usage de parois semi-perméables par détente isotherme de N_1 molécules-grammes de la solution auxiliaire depuis la concentration A jusqu'à la concentration c_1 . On a, par suite

$$\psi_1 = N_1 \left(\psi_A + RT \ln \frac{c_1}{A} \right).$$

A l'état d'équilibre ces N_1 molécules-grammes ont une énergie utilisable

$$\psi_{1E} = N_1 \left(\psi_A + RT \ln \frac{C}{A} \right).$$

Dès lors,

$$\psi_1 - \psi_{1E} = N_1 RT \ln \frac{c_1}{C}$$

et

$$\frac{d}{dN_1} (\psi_1 - \psi_{1E}) = RT \left(\ln \frac{c_1}{C} + \frac{N_1}{c_1} \frac{dc_1}{dN_1} - \frac{N_1}{C} \frac{dC}{dN_1} \right).$$

Mais

$$c_1 = \frac{N_1}{V_1},$$

et, par suite,

$$\frac{1}{c_1} \frac{dc_1}{dN_1} = \frac{1}{N_1}.$$

De même

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dN_1} = \frac{1}{N_1}.$$

Donc

$$\frac{1}{RT} \frac{d}{dN_1} (\psi_1 - \psi_{1E}) = \ln \frac{c_1}{C}.$$

On trouverait de même

$$\frac{1}{RT} \frac{d}{dN_2} (\psi_2 - \psi_{2E}) = \ln \frac{c_2}{C}.$$

L'application de la formule générale donne alors pour la vitesse cherchée

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp. \left(\ln \frac{c_1}{C} \right) - \exp. \left(\ln \frac{c_2}{C} \right) \right]$$

ou ⁽¹⁾

$$\frac{dN}{dt} = M \left(\frac{c_1 - c_2}{C} \right).$$

VII. APPLICATION A L'ÉVAPORATION, A LA SUBLIMATION, A LA DISSOLUTION, etc. — Dans un récipient de volume V se trouvent au temps t , N_2 molécules-grammes de vapeur occupant un volume V_2 et N_1 molécules-grammes de liquide occupant un volume V_1 . On désire connaître la vitesse d'évaporation v dans ces conditions.

Nous désignerons par ψ_L l'énergie utilisable d'une molécule-gramme du liquide.

Système régressif (liquide). — Les N_1 molécules-grammes du liquide ayant au temps t la même énergie utilisable qu'à l'état d'équilibre, on a

$$\psi_1 - \psi_{1E} = 0, \quad \frac{1}{RT} \frac{d}{dN_1} (\psi_1 - \psi_{1E}) = 0.$$

(1) Si le corps étudié est dissocié en ions, on devra tenir compte de ce fait en calculant les énergies utilisables.

Système progressif (vapeur). — Sous la tension maxima de vapeur P du liquide à la température absolue considérée T vaporisons N_2 molécules-grammes de liquide, on a

$$\Delta_1 \psi_2 = - N_2 PV = - N_2 RT.$$

Amenons à température constante la pression de la valeur P à la valeur p qu'on observe dans le récipient au temps t :

$$\Delta_2 \psi_2 = - N_2 RT \ln \frac{P}{p}.$$

A la suite de ces opérations, on constitue un système identique au système progressif, celui-ci a donc pour énergie utilisable

$$\psi_2 = N_2 (\psi_L + \Delta_1 \psi_2 + \Delta_2 \psi_2) = N_2 \left(\psi_L - RT - RT \ln \frac{P}{p} \right).$$

On trouve de même pour ψ_{2E} en remarquant qu'à l'équilibre $p = P$

$$\psi_{2E} = N_2 (\psi_L - RT).$$

Donc

$$\psi_2 - \psi_{2E} = - N_2 RT \ln \frac{P}{p}$$

et

$$\frac{d}{dN_2} (\psi_2 - \psi_{2E}) = - RT \left(\ln \frac{P}{p} + \frac{N_2}{P} \frac{dP}{dN_2} - \frac{N_2}{p} \frac{dp}{dN_2} \right).$$

Mais

$$pV_2 = N_2 RT$$

et

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dN_2} = \frac{1}{N_2}.$$

De même

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dN_2} = \frac{1}{N_2}.$$

Donc

$$\frac{1}{RT} \frac{d}{dN_2} (\psi_2 - \psi_{2E}) = \ln \frac{p}{P}.$$

Par application de la formule générale il vient alors

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp.(o) - \exp.\left(\ln \frac{P}{P}\right) \right].$$

ou

$$\frac{dN}{dt} = M \left(\frac{P - p}{P} \right).$$

En faisant intervenir les concentrations de vapeur au lieu des pressions, on a

$$\frac{dN}{dt} = \frac{M}{C_p} (C_p - C_p).$$

C'est bien là la formule que l'on donne d'ordinaire puisque la concentration C_p de la vapeur saturée est fixée avec la température.

Même démonstration dans le cas de la sublimation et de la déshydratation des cristaux.

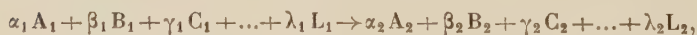
Une formule analogue se présente sans doute dans le cas de la dissociation.

En utilisant la notion de pression osmotique, on trouverait dans le cas de la dissolution

$$\frac{dN}{dt} = \frac{M}{S} (S - s),$$

s désignant la concentration actuelle et S la concentration de la liqueur saturée (coefficient de solubilité) ⁽¹⁾.

VIII. APPLICATION AUX RÉACTIONS EN MILIEU HOMO-GÈNE. — Soit à étudier la réaction



Nous désignerons par C_{A_1} , C_{B_1} , ..., C_{L_1} les concentrations moléculaires de ces divers corps dans l'enceinte où ils réagissent.

(1) Il est facile de trouver la formule qui convient dans le cas où le corps qui se dissout est dissocié en ions.

Pour les calculs qui vont suivre, nous supposons que l'on possède en réserve les corps A, B, C, ..., L sous les concentrations c_{A_1} , c_{B_1} , ..., c_{L_2} et à la température T de l'enceinte.

Système régressif. — Amenons $\alpha_1 dN_1$ molécules de A, prises dans les réserves de la concentration c_{A_1} à la concentration C_{A_1} la variation d'énergie utilisable est

$$-\int_{c_{A_1}}^{C_{A_1}} p \, dv = \alpha_1 dN_1 RT \int_{c_{A_1}}^{C_{A_1}} \frac{dc}{c} = \alpha_1 dN_1 RT \ln \left(\frac{C_{A_1}}{c_{A_1}} \right).$$

Introduisons maintenant ces $\alpha_1 dN_1$ molécules dans le vase où se poursuit la réaction; si l'on procède réversiblement à l'aide de parois semi-perméables, on a une nouvelle variation d'énergie utilisable

$$p \, \Delta v = \alpha_1 dN_1 RT.$$

Si l'on procède de même pour $\beta_1 dN_1$ molécules de B, pour $\gamma_1 dN_1$ molécules de C, pour $\lambda_1 dN_1$ molécules de L, la variation totale d'énergie utilisable est donnée par

$$d\psi_1 = dN_1 RT \left(\Sigma \alpha_1 + \Sigma \alpha_1 \ln \frac{C_{A_1}}{c_{A_1}} \right),$$

d'où

$$\frac{1}{RT} \frac{d\psi_1}{dN_1} = \Sigma \alpha_1 + \Sigma \alpha_1 \ln \frac{C_{A_1}}{c_{A_1}}.$$

On trouverait de même en désignant par γ_{A_1} , ..., γ_{L_2} , les concentrations qui correspondent à l'équilibre

$$\frac{1}{RT} \frac{d\psi_{1E}}{dN_1} = \Sigma \alpha_1 + \Sigma \alpha_1 \ln \frac{\gamma_{A_1}}{c_{A_1}}.$$

Donc

$$\frac{1}{RT} \frac{d}{dN_1} (\psi_1 - \psi_{1E}) = \Sigma \alpha_1 \ln \frac{C_{A_1}}{\gamma_{A_1}}.$$

Système progressif. — Un raisonnement tout semblable

à celui qui précède donnerait

$$\frac{1}{RT} \frac{d}{dN_2} (\psi_2 - \psi_{2E}) = \Sigma \alpha_2 \ln \frac{C_{A_2}}{\gamma_{A_2}}.$$

L'application de la formule générale donne alors

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= M \left[\exp. \left(\Sigma \alpha_1 \ln \frac{C_{A_1}}{\gamma_{A_1}} \right) - \exp. \left(\Sigma \alpha_2 \ln \frac{C_{A_2}}{\gamma_{A_2}} \right) \right], \\ \frac{dN}{dt} &= M \left[\exp. \left(\ln \frac{C_{A_1}^{\alpha_1} C_{B_1}^{\beta_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1}}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}} \right) - \exp. \left(\ln \frac{C_{A_2}^{\alpha_2} \dots C_{L_2}^{\lambda_2}}{\gamma_{A_2}^{\alpha_2} \dots \gamma_{L_2}^{\lambda_2}} \right) \right] \end{aligned}$$

ou

$$\frac{dN}{dt} = M \left(\frac{C_{A_1}^{\alpha_1} C_{B_1}^{\beta_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1}}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}} - \frac{C_{A_2}^{\alpha_2} \dots C_{L_2}^{\lambda_2}}{\gamma_{A_2}^{\alpha_2} \dots \gamma_{L_2}^{\lambda_2}} \right)$$

C'est bien là la formule classique puisque $\gamma_{A_1}, \dots, \gamma_{L_2}$ sont fixées avec la température et que, de plus,

$$\frac{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}}{\gamma_{A_2}^{\alpha_2} \gamma_{B_2}^{\beta_2} \dots \gamma_{L_2}^{\lambda_2}} = K,$$

K étant la constante de la loi d'action de masse.

Remarque. — La notion de pression osmotique et l'usage de parois semi-perméables conduisent au même résultat dans le cas de corps en dissolution.

IX. RÉSUMÉ. — La notion d'affinité s'est présentée tout d'abord dans la science avec un caractère métaphysique. Elle n'a commencé à avoir un sens positif qu'au moment où on a dit : Un corps a beaucoup d'affinité pour un autre lorsque leur union, à travail extérieur nul, dégage beaucoup de chaleur. Mais c'est à Gibbs qu'en définitive revient l'honneur d'une définition précise conforme aux besoins de la thermodynamique : *Si d'une phase on extrait une des substances qui la compose en laissant la masse homogène et sans changer ni sa température ni son volume, la variation d'énergie utilisable divisée*

par la quantité de substance retranchée mesure au signe près l'affinité de la substance pour la phase donnée.

On a fait deux critiques à cette définition; on trouvait d'abord qu'elle a un caractère mathématique difficile à objectiver.

Nous savons aujourd'hui que cette attaque est mal fondée.

On pensait encore que, contrairement à l'intuition, elle ne laisse rien prévoir en ce qui concerne les vitesses de transformation. C'est cette dernière difficulté que j'ai essayé de lever.

Une étude attentive des faits m'a conduit à la remarque suivante : un complexe physico-chimique en voie de transformation est en réalité constitué par deux systèmes qui évoluent en sens contraire : le système progressif dont la masse augmente, le système régressif dont la masse diminue. La vitesse que l'on observe est la résultante des vitesses de chacun d'eux, son expression est donnée par la formule :

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp. \left(\frac{\mathcal{A}_{01E} - \mathcal{A}_{01}}{RT} \right) - \exp. \left(\frac{\mathcal{A}_{02E} - \mathcal{A}_{02}}{RT} \right) \right].$$

L'indice 1 est relatif au système régressif, l'indice 2 au système progressif. M est une constante dépendant seulement de la température et de la nature des corps en présence, R désigne la constante des gaz, T la température absolue ($\mathcal{A}_{01E} - \mathcal{A}_{01}$) et ($\mathcal{A}_{02E} - \mathcal{A}_{02}$) représentent pour les deux systèmes antagonistes la différence des affinités qui correspondent à l'équilibre et à l'état qui existe à l'instant où l'on mesure la vitesse $\frac{dN}{dt}$.

L'intérêt de cette formule paraît résulter surtout des deux points suivants :

1° Elle est en dehors de toute hypothèse une traduction synthétique et littérale de l'expérience.

2° Elle se présente comme une généralisation naturelle des équations de la thermodynamique classique; il y a lieu d'espérer dès lors qu'elle pourra rendre aussi des services dans l'étude de transformations irréversibles autres que celles indiquées au cours de ce Chapitre (1).

Dans la suite de cette étude, nous aurons à aborder les questions suivantes : 1° quelle est la signification théorique de la formule générale proposée; 2° peut-on préciser la forme du facteur M?

CHAPITRE II.

La formule synthétique précédemment obtenue se présente comme une conséquence très directe de la théorie de l'équipartition.

Dans le Chapitre précédent, nous avons dressé la liste des formules empiriques relatives aux transformations chimiques; ceci fait, un choix convenable de variables nous a permis de les résumer toutes en une seule. L'expression synthétique ainsi obtenue est une traduction brutale de l'expérience dont il reste maintenant à pénétrer le sens; l'emploi des principes les plus généraux de la doctrine de l'équipartition va nous permettre d'y parvenir.

I. DANS UNE TRANSFORMATION PHYSICO-CHIMIQUE, TOUTES LES MOLÉCULES PRÉSENTES NE CONTRIBUENT PAS EN MÊME TEMPS A CETTE TRANSFORMATION. — Comme point de départ dans les raisonnements qui vont suivre, nous allons utiliser une remarque souvent faite : Dans une transformation physico-chimique, toutes les molécules présentes ne peuvent être regardées en même temps

(1) En fait, j'avais publié cette formule déjà depuis un certain temps lorsque j'ai pensé à l'appliquer à la diffusion.

comme *actives*. Dans le cas des systèmes hétérogènes, il est à peine besoin d'insister. Pour qu'une molécule franchisse la surface de séparation de deux phases il faudra tout d'abord qu'elle se trouve sur cette surface de séparation; il faudra peut-être encore qu'elle se présente avec une orientation et une vitesse convenables : une molécule de vapeur qui vient toucher le liquide correspondant, au lieu d'être prise par lui rebondira peut-être à sa surface si l'accostage se fait dans certaines conditions d'ailleurs inconnues.

En ce qui concerne les réactions en milieu homogène, Van't Hoff a fait observer il y a déjà longtemps ⁽¹⁾ que si toutes les molécules étaient dans le même état, elles devraient toutes réagir au même instant; on sait que l'expérience est souvent très loin de vérifier cette conclusion ⁽²⁾.

Ainsi, *parmi toutes les molécules d'un système en évolution une faible fraction d'entre elles est seule à un moment donné capable de réagir*. Il nous reste à faire le départ entre molécules actives et molécules neutres; nous allons voir que la formule de Boltzmann-Gibbs montre que pour chaque système, il se forme par seconde un nombre de molécules actives égal à

$$\lambda \exp. \left(- \frac{\mathcal{A}_0}{RT} \right),$$

λ étant fixé avec la température.

On a, par suite,

$$\frac{dN}{dt} = \lambda_1 \exp. \left(- \frac{\mathcal{A}_{01}}{RT} \right) - \lambda_2 \exp. \left(- \frac{\mathcal{A}_{02}}{RT} \right).$$

(1) *Leçons de Chimie physique*, Van't Hoff ajoute encore : « Ceci rappelle l'idée de Maxwell que, dans un gaz, toutes les températures sont remplacées par leur valeur moyenne. » C'est cette idée qui est développée dans ce Chapitre.

(2) Voir le développement de cette idée dans un très bel article de M. A. Jor, *La mobilité chimique* (*Revue de Métaphysique et de Morale*).

Les affinités étant égales lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire lorsque $\frac{dN}{dt} = 0$, on a

$$\lambda_1 = \lambda_2,$$

d'où

$$\frac{dN}{dt} = \lambda_1 \left[\exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_{01}}{RT} \right) - \exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_{02}}{RT} \right) \right].$$

Comme les affinités à l'équilibre $\mathfrak{A}_{01E}$ et $\mathfrak{A}_{02E}$ sont égales, on peut encore écrire

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{01E} - \mathfrak{A}_{01}}{RT} \right) - \exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{02E} - \mathfrak{A}_{02}}{RT} \right) \right].$$

Pour exposer cette démonstration d'une manière plus précise il reste maintenant à rappeler quelques résultats très généraux de la théorie de l'équipartition et à donner la formule de Boltzmann-Gibbs.

II. THÉORÈME DE RÉPARTITION DE MAXWELL. — Un système de ν molécules se trouvant dans un récipient de volume donné et dans des conditions physiques bien déterminées, on peut se poser les questions suivantes : 1^o Combien y a-t-il de molécules dans un petit élément de volume découpé au hasard dans le récipient ; 2^o Parmi ces molécules, combien s'en trouve-t-il ayant tel état décrit à l'avance ; combien, par exemple, s'en trouve-t-il ayant en grandeur et direction telle vitesse désignée arbitrairement ?

Ces questions trouvent une réponse dans le théorème de Boltzmann-Gibbs (1). Avant d'en donner l'énoncé

(1) BOLTZMANN, *Leçons sur la théorie des gaz*. — GIBBS, *Elementary principles in statistical mechanics*, — LANGEVIN, *Cours au Collège de France*, 1907-1908.

Voir un court résumé dans BAUER, *Recherches sur le rayonnement* (Thèse, Chap. II).

Je tiens à rappeler une fois de plus ici tout ce que je dois à l'admirable enseignement de M. Langevin. J'utiliserai dans ces paragraphes le théorème sous la forme que lui a donnée Gibbs.

général, j'examinerai le cas particulier étudié autrefois par Maxwell : pour simplifier, nous imaginerons un instant que les molécules se réduisent à de simples points matériels. La règle de Maxwell exprimera que les molécules ayant une vitesse différente de la vitesse moyenne, sont d'autant moins nombreuses que leur vitesse s'écarte davantage de la valeur moyenne.

Pour déterminer l'état d'une molécule, on se donnera :

1^o Ses trois coordonnées x, y, z qui déterminent sa position; 2^o ses trois moments ⁽¹⁾ $m\dot{x}, m\dot{y}, m\dot{z}$ qui caractérisent son mouvement.

On peut représenter l'état d'une molécule par un point dans l'espace à 6 dimensions; chaque dimension correspondant à une des coordonnées x, y, z ou à un des moments $m\dot{x}, m\dot{y}, m\dot{z}$. Lorsque la position ou la vitesse de la molécule se modifie, son point représentatif décrit une trajectoire dans l'espace à 6 dimensions. A un système de ν molécules correspondra donc dans l'espace représentatif un ensemble de ν points en perpétuel mouvement. Ces points seront distribués un peu à la manière d'abeilles constituant un essaim bourdonnant autour de la reine. La reine représentant la molécule de vitesse moyenne.

Ces indications étant données, voyons d'une manière

⁽¹⁾ L'usage des moments au lieu des vitesses comme variables indépendantes caractérise la méthode d'Hamilton. L'emploi de cette méthode permet de généraliser le théorème de distribution de Maxwell. $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ désignent les dérivées de x, y, z par rapport au temps (notation de Newton). Par moments, il faut entendre les dérivées partielles de l'énergie cinétique ε_p prise par rapport aux trois composantes de vitesse $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$. On a par suite

$$\varepsilon_p = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

et

$$\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}, \quad \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{y}} = m\dot{y}, \quad \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{z}} = m\dot{z}.$$

précise à quelle question répond le théorème de Maxwell. Un gaz parfait formé de ν molécules se trouve dans des conditions physiques bien déterminées; il s'agit de savoir combien de ces molécules ont à un instant quelconque des coordonnées et des moments compris entre les limites :

$$x \text{ et } x + dx, \quad y \text{ et } y + dy, \quad z \text{ et } z + dz, \\ m\dot{x} \text{ et } m(\dot{x} + d\dot{x}), \quad m\dot{y} \text{ et } m(\dot{y} + d\dot{y}), \quad m\dot{z} \text{ et } m(\dot{z} + d\dot{z}).$$

En d'autres termes, dans l'espace représentatif, on considère un point de coordonnées $x, y, z, m\dot{x}, m\dot{y}, m\dot{z}$ et autour de ce point ce qu'on appelle un élément d'*extension en phase* ⁽¹⁾ de dimension

$$dw = dx dy dz m d\dot{x} m d\dot{y} m d\dot{z}.$$

Il s'agit de savoir quel est le nombre $d\nu$ de points représentatifs à l'intérieur de l'extension en phase considérée. Sous la forme que lui a donné Gibbs, le théorème de Maxwell permet d'écrire

$$d\nu = \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A} - \mu\varepsilon}{RT} \right).$$

Les diverses grandeurs qui interviennent dans cette formule désignent respectivement : T la température absolue, R la constante des gaz, μ le nombre d'Avogadro (nombre de molécules par molécule-gramme) ⁽²⁾, ε l'énergie d'une molécule-gramme du gaz, $\mathfrak{A}$ l'affinité ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Dans l'espace à trois dimensions, un élément d'extension en phase constitue simplement un élément de volume.

⁽²⁾ J'ai conservé dans ce travail les notations de Gibbs. Avec les conventions actuelles, on désigne par N le nombre d'Avogadro.

⁽³⁾ Bien que l'on ne considère ici qu'un seul gaz, on peut encore parler d'affinité. Voici alors le sens qu'il convient d'attacher à ce mot : Une certaine masse de gaz se trouve à une température fixée, dans un récipient de volume déterminé. On extrait du récipient une petite masse du gaz et on l'amène à une concentration de repère choisie arbitrairement. La variation d'énergie utilisable qui cor-

Au lieu de considérer un groupe de molécules très voisines ayant sensiblement les mêmes vitesses, on peut

respond à cette opération divisée par la quantité de substance retranchée mesure, au signe près, l'affinité du gaz par rapport à lui-même.

Ici encore l'affinité n'est déterminée qu'à une constante près. Cette constante est fixée lorsque l'on se donne la concentration finale à laquelle doit se trouver le gaz extrait du récipient.

Remarquons encore que l'affinité du gaz étudié est fixée en même temps que sa concentration, que ce gaz soit seul ou en présence d'autres gaz.

Il est facile de vérifier que la formule précédente se confond avec l'expression donnée par Maxwell. On a par définition

$$\epsilon = \frac{m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)}{2};$$

par suite

$$dv = \exp.\left(-\frac{A_0}{RT}\right) \exp.\left[-\frac{\mu m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)}{2RT}\right] \\ \times dx dy dz m d\dot{x} m d\dot{y} m d\dot{z}.$$

En intégrant pour toutes les valeurs possibles de $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$, on a

$$v = \int dv = \exp.\left(-\frac{A_0}{RT}\right) \int \exp.\left[-\frac{\mu m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)}{2RT}\right] \\ \times dx dy dz m d\dot{x} m d\dot{y} m d\dot{z};$$

d'où, après intégration,

$$v = \exp.\left(-\frac{A_0}{RT}\right) V \left(\frac{2RT m \pi}{\mu}\right)^{\frac{3}{2}},$$

V désignant le volume du récipient qui contient les v molécules étudiées.

De la relation précédente on tire

$$\exp.\left(-\frac{A_0}{RT}\right) = \frac{v}{V} \left(\frac{\mu}{2RT m \pi}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

En portant dans l'expression de dv , il vient

$$dv = \frac{v}{V} \left(\frac{\mu}{2RT m \pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp.\left[-\frac{\mu m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)}{2RT}\right] \\ \times dx dy dz m d\dot{x} m d\dot{y} m d\dot{z}.$$

Désignons par v la vitesse qui a pour composante $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$, par u la

considérer toutes les molécules dont les coordonnées sont comprises entre

$$x_1 \text{ et } x_2, \quad y_1 \text{ et } y_2, \quad z_1 \text{ et } z_2,$$

et les moments entre

$$m\dot{x}_1 \text{ et } m\dot{x}_2, \quad m\dot{y}_1 \text{ et } m\dot{y}_2, \quad m\dot{z}_1 \text{ et } m\dot{z}_2.$$

A l'ensemble de toutes ces molécules correspond dans l'espace représentatif un domaine d'extension en phase de dimension finie Ω . Le nombre ν_1 des molécules contenues dans ce domaine est

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \int_{\Omega} \exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_0 - \mu\varepsilon}{RT} \right) dw \\ &= \nu \exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_0}{RT} \right) \int_{\Omega} \exp. \left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT} \right) dw. \end{aligned}$$

III. THÉORÈME DE RÉPARTITION DE GIBBS-BOLTZMANN.

— Le théorème de Boltzmann que je vais maintenant énoncer est une simple généralisation de celui que nous venons d'étudier. Au lieu de regarder une molécule comme un simple point matériel, nous allons la considérer comme un système aussi complexe que l'on voudra.

L'état d'une molécule à un instant quelconque sera déterminé :

1° Par ses coordonnées généralisées $q_1, q_2, \dots, q_n$ (coordonnées au sens de la Mécanique de Lagrange).

vitesse quadratique moyenne de l'ensemble des molécules et utilisons la relation

$$\frac{RT}{\mu} = \frac{mu^2}{3}$$

donnée par la théorie cinétique, il vient après simplification,

$$d\nu = \nu \sqrt{\frac{27}{8\pi^3}} \frac{1}{u^3} \exp. \left(-\frac{3v^2}{2u^2} \right) \frac{dx dy dz}{V} d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z}.$$

C'est là l'expression donnée par Maxwell.

2° Par ses moments généralisés $p_1, p_2, \dots, p_n$ (par moments généralisés, il faut entendre les dérivées partielles de l'énergie cinétique prises par rapport aux vitesses généralisées $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$). On peut représenter l'état d'une molécule par un point dans l'espace à $2n$ dimensions, chaque dimension correspondant à une des coordonnées $q_1, q_2, \dots, q_n$ ou à un des moments $p_1, p_2, \dots, p_n$. Lorsque la position, la vitesse ou la structure d'une molécule se modifie, son point représentatif décrit une trajectoire dans l'espace à $2n$ dimensions. A un système de ν molécules correspondra donc dans l'espace représentatif un ensemble de ν points en perpétuel mouvement distribués eux aussi un peu à la manière des abeilles qui bourdonnent dans un essaim.

Ces indications étant données, voyons à quelle question répond le théorème de Boltzmann. Un système de ν molécules se trouvant dans des conditions physiques bien déterminées, il s'agit de savoir combien de ces molécules ont à un instant quelconque des coordonnées et des moments compris entre les limites :

$$\begin{array}{llll} q_1 \text{ et } q_1 + dq_1, & q_2 \text{ et } q_2 + dq_2, & \dots, & q_n \text{ et } q_n + dq_n; \\ p_1 \text{ et } p_1 + dp_1, & p_2 \text{ et } p_2 + dp_2, & \dots, & p_n \text{ et } p_n + dp_n. \end{array}$$

En d'autres termes dans l'espace représentatif, on considère un point de coordonnées $p_1, p_2, \dots, p_n, q_1, q_2, \dots, q_n$ et autour de ce point ce qu'on appelle un élément d'*extension en phase* de dimension :

$$d\omega = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n.$$

Il s'agit de savoir quel est le nombre $d\nu$ de points représentatifs à l'intérieur de l'extension en phase considérée.

Sous la forme que lui a donnée Gibbs, le théorème de Boltzmann s'écrit, comme celui de Maxwell.

$$d\nu = \exp. \left(-\frac{\epsilon_0}{RT} - \frac{\mu\epsilon}{RT} \right) d\omega.$$

Les diverses grandeurs qui interviennent dans cette formule ont même signification que dans le paragraphe précédent; en particulier ε est l'énergie de la molécule caractérisée par $p_1, p_2, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n$. C'est une fonction de ces variables.

Pour une extension en phase de dimension finie Ω , on a

$$\nu = \int_{\Omega} \exp. \left(-\frac{\varepsilon_0}{RT} \right) \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) d\omega.$$

L'expression $\exp. \left(-\frac{\varepsilon_0}{RT} \right)$ n'étant fonction que de l'état global du système étudié, on peut encore écrire

$$\nu = \exp. \left(-\frac{\varepsilon_0}{RT} \right) \int_{\Omega} \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) d\omega.$$

Cette remarque très simple est importante pour ce qui suivra : on devine dès maintenant que la *démonstration donnée plus loin reposera en grande partie sur le fait que l'on peut faire sortir de l'intégrale le facteur* $\left(-\frac{\varepsilon_0}{RT} \right)$ (1).

Remarque. — Il est souvent commode de faire inter-

(1) *Degré de certitude de la règle de Boltzmann-Gibbs*. — Il est nécessaire d'indiquer ici les raisons qui justifient la règle de Boltzmann-Gibbs :

1° Elle s'établit à partir des lois de la Mécanique classique; elle est même compatible, comme l'a montré M. Langevin, avec des lois d'une forme plus générale (Mécanique électromagnétique).

2° Elle se présente comme l'hypothèse la plus simple exprimant, somme toute, que les molécules sont en nombre d'autant plus petit qu'elles se trouvent dans un état plus éloigné de l'état moyen.

3° Gibbs a montré que toutes les relations de la Thermodynamique classique pouvaient s'établir en la prenant comme point de départ.

4° Elle permet de prévoir l'existence du mouvement brownien, l'opalescence critique et en général tous les phénomènes de fluctuation dont la thermodynamique est incapable de rendre compte.

venir la notion de *densité en phase*. Cette grandeur se définit de la manière suivante : considérons un élément d'extension en phase de volume (au sens généralisé du mot) $d\omega$ contenant $d\nu$ points représentatifs; la densité dans cet élément d'extension en phase est

$$D = \frac{d\nu}{d\omega} = \exp\left(-\frac{\mathfrak{A}_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT}\right).$$

Nous allons immédiatement faire usage de cette grandeur en énonçant un résultat qui nous sera utile dans la suite. Divisons l'espace représentatif en deux par une surface ⁽¹⁾ S et découpons autour d'un point $(p_1, p_2, \dots, p_n, q_1, q_2, \dots, q_n)$ un élément ds de cette surface; on peut se demander quel est le nombre d^2n des molécules qui le traverseront durant le temps très petit dt . En raisonnant comme on le fait en Hydrodynamique et sans introduire d'hypothèses nouvelles, Gibbs ⁽²⁾ trouve

$$d^2n = dt D \Sigma(\dot{q}_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n),$$

D étant la densité au voisinage de l'élément de surface ds , le signe Σ , s'étendant à toutes les dérivées par rapport au temps

$$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_n.$$

Si l'on remplace la densité D par sa valeur dans l'expression précédente, on peut encore écrire

$$\begin{aligned} d^2n &= dt \exp\left(-\frac{\mathfrak{A}_0}{RT}\right) \\ &\times \left[\exp\left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT}\right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n \right]. \end{aligned}$$

Si l'on pose

$$d\lambda = \exp\left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT}\right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n,$$

⁽¹⁾ Il faut prendre ici le mot surface dans le sens généralisé; dans l'espace à $2n$ dimensions que nous considérons, une surface est représentée par une équation de la forme $f(p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n) = 0$.

⁽²⁾ GIBBS, *Elementary principles in statistical Mechanics*, p. 7.

il vient

$$d^2 n = dt \exp. \left(- \frac{c_0}{RT} \right) d\lambda.$$

Il est très important pour la suite d'observer que si le terme $\exp. \left(- \frac{c_0}{RT} \right)$ dépend de l'état global du système, le terme $d\lambda$ n'est fonction que de la nature des molécules et de la position de l'élément de surface ds dans l'espace représentatif.

Le nombre total des systèmes qui franchissent la surface S dans le temps dt est représenté par

$$dn = dt \exp. \left(- \frac{c_0}{RT} \right) \int_s d\lambda = dt \lambda \exp. \left(- \frac{c_0}{RT} \right),$$

λ étant entièrement déterminé lorsqu'on connaît la nature des molécules étudiées et la forme de la surface S ⁽¹⁾.

IV. LA FORMULE SYNTHÉTIQUE OBTENUE DANS LE CHAPITRE PRÉCÉDENT EST UNE CONSÉQUENCE DU THÉORÈME DE BOLTZMANN-GIBBS. — Le théorème Boltzmann-Gibbs va me servir maintenant à retrouver la formule que l'expérience avait imposée au Chapitre précédent. Indiquons d'abord dans un cas particulier le problème qu'il s'agit de résoudre. Dans un récipient de l'hydrogène et de l'iode (système régressif) se combinent pour donner de l'acide iodhydrique (système progressif). Il s'agit de savoir de quelle quantité dM s'est augmentée la masse d'acide iodhydrique au bout d'un temps très petit dt ou, ce qui revient au même, de combien a diminué la masse de l'ensemble : hydrogène-iode. Il faut bien comprendre suivant quel mécanisme se fait la transformation; deux

⁽¹⁾ Ce qui fait l'intérêt de cette remarque, c'est que les raisonnements que nous ferons dans la suite de ce Chapitre seront, précisément indépendants de la nature des molécules, de la forme de la surface S et de l'expression détaillée de $d\lambda$.

phénomènes produisant des résultats inverses se poursuivent en même temps : formation d'une masse dM_1 d'acide iodhydrique; disparition d'une masse dM_2 d'acide iodhydrique par dissociation. On a, par suite,

$$dM = dM_1 - dM_2.$$

Si l'on peut évaluer séparément dM_1 et dM_2 , on connaîtra dM . D'une manière générale, le problème à résoudre se pose de la sorte : Deux systèmes sont en présence, le système progressif (système I) dont nous voyons la masse augmenter de dM dans le temps dt , tandis que nous voyons le système régressif (système II) perdre la même masse dM dans le même intervalle de temps dt . Il s'agit d'évaluer dM .

A y regarder de plus près, les choses sont un peu plus complexes; dans le temps dt une masse $\tilde{d}M_1$, *passé réellement* du système I au système II, pendant qu'une masse dM_2 quitte le système II pour aller vers le système I. Si l'on connaît séparément dM_1 et dM_2 on pourra évaluer dM par différence. Le problème posé peut donc se ramener à ceux-ci :

1° *Quel est à chaque instant le nombre des molécules qui abandonnent le système progressif?*

2° *Quel est à chaque instant le nombre des molécules qui abandonnent le système régressif?*

Une de ces questions étant résolues, l'autre le sera évidemment du même coup.

Occupons-nous tout d'abord du système I; pour qu'une molécule l'abandonne il faudra par exemple, — nous l'avons vu —, qu'elle atteigne une certaine région de l'espace sous une obliquité convenable, que sa vitesse dépasse une certaine limite, que sa structure interne corresponde à une configuration instable, etc., en d'autres termes, il faudra que dans l'espace représentatif, elle

franchisse une certaine surface S_c que nous nommerons *surface critique*.

Si la transformation qui s'effectue n'altère pas la distribution de Boltzmann-Gibbs (je reviendrai plus loin sur ce point), le nombre de molécules qui franchissent la surface critique dans le temps dt est (Remarque § III)

$$dn_1 = dt \lambda_1 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_1}{RT} \right).$$

Un raisonnement tout semblable nous donnerait pour le nombre de molécules qui abandonnent le système régensif dans le même intervalle de temps dt

$$dn_2 = dt \lambda_2 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_2}{RT} \right).$$

On a dès lors pour la vitesse globale directement observable

$$v = \frac{dn_1 - dn_2}{dt} = \lambda_1 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_1}{RT} \right) - \lambda_2 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_2}{RT} \right).$$

Supposons l'équilibre établi, la vitesse v deviendra nulle, de plus les affinités des deux systèmes antagonistes seront alors égales ($\mathfrak{A}_1E = \mathfrak{A}_2E$); on aura, par suite ⁽¹⁾,

$$\lambda_1 = \lambda_2.$$

(1) Si l'on veut, on pourra obtenir ce résultat sans invoquer de relations thermodynamiques en continuant à n'utiliser que la théorie cinétique. Voici alors la marche à suivre : au lieu de considérer séparément les deux systèmes antagonistes, on les fera figurer *en même temps* dans l'espace représentatif et, suivant l'artifice de Gibbs, on les considérera à volonté comme distincts ou comme formant un système unique. Avec ce mode de représentation, la surface critique S est commune aux deux systèmes et les deux expressions de λ_1 et λ_2 ne sont plus distinctes

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \int_S \exp. \left(- \frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n.$$

Les valeurs de λ_1 et λ_2 sont fixées lorsque l'on se donne les surfaces critiques S_1 et S_2 comme ces surfaces sont définies indépendamment du degré d'évolution du système, λ_1 et λ_2 conservent toujours la même valeur et l'égalité précédente est toujours vérifiée. Cette remarque nous permet maintenant d'écrire

$$v = \lambda_1 \left[\exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_1}{RT} \right) - \exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_2}{RT} \right) \right].$$

Comme d'ailleurs les affinités qui correspondent à l'équilibre sont égales ($\mathfrak{A}_{1E} = \mathfrak{A}_{2E}$) on peut encore écrire

$$v = M \left[\exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{1E} - \mathfrak{A}_1}{RT} \right) - \exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{2E} - \mathfrak{A}_2}{RT} \right) \right]$$

avec

$$M = \lambda_1 \exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_{1E}}{RT} \right).$$

M est fixé lorsque l'on connaît la température et la nature du système étudié.

Ainsi, par une voie toute différente, nous retrouvons la formule établie dans le Chapitre précédent.

V. CAS OU IL INTERVIENT PLUSIEURS SORTES DE MOLÉCULES. — Nous allons montrer que la formule précédente se retrouve encore dans ce cas. Considérons d'abord le système régressif constitué cette fois par des molécules A, B, C, ... d'espèces différentes. Nous continuerons à admettre, quitte à y revenir plus loin, que pour chaque espèce de molécules la distribution de Boltzmann-Gibbs n'est pas sensiblement modifiée par la réaction qui se poursuit.

Voici maintenant pour quel motif nous devons reprendre les raisonnements du paragraphe précédent; pour que les molécules A, B, C, se combinent, il ne suffit plus qu'elles aient traversé respectivement les surfaces critiques au delà desquelles elles sont aptes à réagir, il faut encore

qu'elles apparaissent avec une structure et une orientation convenables en des parties très voisines de l'espace et cela au même instant; en d'autres termes et d'une manière plus précise : les molécules A, B, C, ..., réagiront si la molécule A ayant franchi sa surface critique dans la région ΔS_A , la molécule B a franchi la sienne au même instant dans la région $\Delta S_B, \dots; \Delta S_B, \Delta S_C, \dots$ étant déterminés en même temps que ΔS_A .

La difficulté qui se présente ici n'est qu'apparente puisque, malgré tout, le nombre de *rencontres utiles* reste *proportionnel* au nombre de molécules qui passent respectivement à travers $\Delta S_A, \Delta S_B, \dots$. Par suite, si l'affinité du constituant A varie de la valeur $\mathfrak{A}_A$ à la valeur $\mathfrak{A}_{A_0}$ prise comme repère, le nombre de molécules A *réellement actives* se modifiera dans le rapport

$$\frac{\exp.\left(-\frac{\mathfrak{A}_A}{RT}\right) d\lambda_A}{\exp.\left(-\frac{\mathfrak{A}_{A_0}}{RT}\right) d\lambda_A} = \exp.\left(-\frac{\mathfrak{A}_A - \mathfrak{A}_{A_0}}{RT}\right),$$

qui est indépendant de la région ΔS_A étudiée sur la surface critique ⁽¹⁾.

Des remarques semblables se présentent en ce qui concerne les corps A, B, C, ... Quand on passera de l'état caractérisé par les affinités $\mathfrak{A}_A, \mathfrak{A}_B, \dots$ à l'état de repère caractérisé par les affinités $\mathfrak{A}_{A_0}, \mathfrak{A}_{B_0}, \dots$ la vitesse de transformation sera donc multipliée par

$$\exp.\left(-\frac{\mathfrak{A}_A + \mathfrak{A}_B + \mathfrak{A}_C + \dots}{RT} + \frac{\mathfrak{A}_{A_0} + \mathfrak{A}_{B_0} + \dots}{RT}\right).$$

⁽¹⁾ Dans le cas où l'on opère en solution, il pourra y avoir lieu de tenir compte de l'état du dissolvant au voisinage immédiat des molécules A et B... qui vont réagir. Il suffit alors de raisonner sur les molécules du dissolvant comme on raisonne sur les molécules réagissantes. Il est à peine besoin de dire qu'en solution diluée et à température constante, on pourra considérer comme invariable le facteur qui représente l'action du dissolvant.

On pourra écrire, par suite (1)

$$v_1 = v_1 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_A + \mathfrak{A}_B + \mathfrak{A}_C + \dots}{RT} \right),$$

v_1 étant une constante fixée en même temps que la température et l'état de repère d'ailleurs arbitrairement choisi.

Si l'on désigne par $\mathfrak{A}_1$, l'affinité globale du système régressif ($\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_A + \mathfrak{A}_B + \dots$), il vient

$$v_1 = v_1 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_1}{RT} \right).$$

De même la vitesse avec laquelle évolue le système progressif est

$$v_2 = v_2 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_2}{RT} \right).$$

On a dès lors, pour la *vitesse directement observable*

$$v = v_1 - v_2 = v_1 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_1}{RT} \right) - v_2 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_2}{RT} \right).$$

Il ne reste plus maintenant qu'à achever le raisonnement comme il a été fait au paragraphe précédent.

Supposons l'équilibre établi, la vitesse v deviendra nulle; de plus les affinités des deux systèmes antagonistes seront alors égales; on aura par suite,

$$v_1 = v_2.$$

Les valeurs de v_1 et v_2 étant fixées indépendamment du degré d'évolution du système, l'égalité précédente permet d'écrire

$$v = v_1 \left[\exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_1}{RT} \right) - \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_2}{RT} \right) \right],$$

(1) Si le corps A intervenait m fois dans la réaction, le corps B, n fois, etc., on verrait facilement que l'expression sous le signe exponentiel deviendrait

$$m \mathfrak{A}_A + n \mathfrak{A}_B + \dots$$

Comme d'ailleurs les affinités qui correspondent à l'équilibre sont égales ($\mathfrak{A}_{1E} = \mathfrak{A}_{2E}$) on peut encore écrire

$$v = M \left[\exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{1E} - \mathfrak{A}_1}{RT} \right) - \exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{2E} - \mathfrak{A}_2}{RT} \right) \right]$$

avec

$$M = v_1 \exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}_{1E}}{RT} \right).$$

M est fixé lorsque l'on connaît la température et la nature du système étudié,

Ici encore nous retrouvons la formule établie dans le Chapitre précédent.

VI. DISCUSSION. — Dans les deux paragraphes qui précèdent, j'ai supposé qu'en dépit de la transformation qui se poursuit, la répartition de Boltzmann-Gibbs était réalisée et cela jusqu'au voisinage immédiat de la surface critique⁽¹⁾. Pour délimiter le domaine où notre formule est valable, demandons-nous maintenant à quelle condition cette hypothèse est légitime ⁽²⁾.

⁽¹⁾ En fait, la condition restrictive qui s'impose est beaucoup moins rigoureuse. Il importe seulement, nous l'avons déjà dit, qu'en dépit de la transformation, la densité en phase soit le produit de deux facteurs ainsi déterminés : le premier doit être de la forme $\exp. \left(- \frac{\mathfrak{A}}{RT} \right)$, le second pouvant être une fonction quelconque des coordonnées généralisées du point où se repère la densité.

⁽²⁾ A vrai dire, la règle de Boltzmann-Gibbs constitue aussi une hypothèse; dans les paragraphes qui précèdent je l'ai considérée comme une loi vérifiée par ses conséquences (mouvement brownien, opalescence critique et en général phénomènes de fluctuation). On pourra, si l'on préfère, prendre une attitude inverse et regarder au contraire les démonstrations données comme de nouvelles preuves en faveur de la règle de répartition.

Autre remarque : Une critique sévère entreprise depuis quelques années a montré que la règle de Boltzmann-Gibbs ne pouvait rendre compte de certains phénomènes, comme par exemple les

La réponse est évidente : on pourra considérer comme exactes les démonstrations que nous avons données dans tous les cas où les transformations que l'on étudie s'effectuent dans un temps très long par rapport à celui que demande l'établissement du régime de Boltzmann-Gibbs. Ce dernier intervalle est presque toujours extrêmement court (conséquence de la Mécanique statistique) : par suite, nos raisonnements conservent leur valeur chaque fois qu'il s'agit de l'étude d'une transformation se faisant avec une vitesse mesurable pour nos moyens d'observations; par contre, ils ne sauraient vraisemblablement plus convenir lorsque les phénomènes prennent un caractère explosif.

Pour plus de certitude, nous devons examiner de plus près comment la distribution de Boltzmann-Gibbs se rétablit au voisinage de la surface critique en dépit des perturbations dont elle est constamment le siège. Nous étudierons seulement deux cas particuliers qui, pour les autres phénomènes, présentent le caractère de type.

1° *Phénomènes de diffusion.* — Considérons un petit volume très mince découpé normalement au sens de la diffusion; il pourrait sembler tout d'abord que les molécules ayant une composante de vitesse parallèle à cette direction (molécules actives) sont moins nombreuses que les autres. Il est facile de se convaincre qu'il n'en est rien; d'une part en effet le dissolvant dans lequel s'opère la diffusion brasse continuellement la matière en dissolution et rétablit une distribution homogène des vitesses ⁽¹⁾;

variations des chaleurs spécifiques des solides avec la température. Les retouches qu'on a dû faire à la théorie nous obligent-elles à modifier nos résultats? Je ne le crois pas, du moins en ce qui concerne ce Chapitre (voir Chapitre suivant).

(¹) L'étude du mouvement brownien montre que pour des *particules visibles*, ce brassage est très rapide; il en sera de même à plus forte raison pour des molécules.

d'autre part les molécules qui franchissent par exemple la tranche supérieure sont remplacées par un nombre égal de molécules qui, après avoir traversé la tranche inférieure ne se distinguent en rien de celles qui ont disparu.

2° *Réactions en milieu homogène.* — Rappelons d'abord que dans l'espace représentatif, les molécules ne sont pas réparties d'une manière uniforme, presque toutes se ramassent dans un domaine étroit qui entoure le point caractérisant l'état moyen des molécules. De même dans une colonie d'abeilles qui cherche une ruche nouvelle, presque tous les individus sont groupés vers le centre de l'essaim.

Remarquons maintenant que : dire qu'une réaction se poursuit avec une vitesse assez petite pour être mesurable, cela signifie que, relativement, peu de molécules franchissent à chaque instant la surface critique; celle-ci ne peut donc être située que loin du domaine où se tassent les points représentatifs.

Il est maintenant facile d'expliquer pour quoi la répartition sur la surface critique est très peu différente de celle de Boltzmann-Gibbs. Pour mieux me faire comprendre, je vais me servir de l'image que je viens d'indiquer : Traçons une sphère S concentrique à l'essaim, mais de rayon R considérablement plus grand; elle constituera notre surface critique. Toute abeille qui l'atteindra *en s'éloignant* du centre sera regardée comme active; toute abeille qui l'aura franchie sera neutralisée par exemple par destruction (analogie avec une molécule qui disparaît par réaction). On se rend très bien compte que le fait d'avoir tué les abeilles imprudentes qui se sont aventurées au delà de la sphère ne modifie en rien la répartition sur celle-ci ⁽¹⁾.

(¹) Il ne s'agit naturellement que des abeilles dites *actives*; celles qui *reviennent* vers l'essaim n'intéressent pas nos raisonnements.

A chaque instant, le rapport du nombre d'abeilles actives au nombre total d'abeilles vivantes ne sera altéré que d'une manière insignifiante par la suppression des individus qui, ayant traversé la surface critique dans un sens, auraient pu y revenir en sens inverse. Le raisonnement est d'autant plus exact que le rayon R est plus grand, il perdrait toute valeur si la sphère coupait le gros de l'essaim.

VII. RÉSUMÉ. — Dans le Chapitre I, nous sommes parti de cette notion toute intuitive que la vitesse d'évolution d'un système doit être déterminée par les affinités des diverses parties qui le compose. Sans faire aucune hypothèse, il nous a été possible de préciser cette notion en montrant qu'effectivement les formules relatives à toute une série de phénomènes irréversibles prennent la même forme lorsqu'on met en évidence les termes désignés par Gibbs sous le nom d'*affinité*.

Dans le présent Chapitre, nous avons établi qu'il était possible de retrouver par voie déductive la formule synthétique que l'expérience nous avait imposée; nous avons vu qu'elle ne constituait, somme toute, qu'une conséquence très directe de la loi de répartition de Boltzmann-Gibbs.

Cette seconde étude n'était pas inutile; outre qu'elle nous permet de pénétrer le mécanisme des phénomènes, elle a encore l'avantage de nous montrer entre quelles limites notre formule est valable. Nous avons indiqué qu'elle perdrait vraisemblablement toute espèce de signification si l'on en faisait usage dans le cas de transformations extrêmement rapides; nous avons dit aussi que cette restriction était sans importance pratique puisqu'il n'est pas possible de suivre expérimentalement l'évolution d'un système qui se modifie avec une très grande rapidité. De même que le principe de Carnot cesse de

faire loi lorsqu'on l'applique à des éléments de volumes trop petits (mouvement brownien), de même notre formule cesse d'être rigoureuse lorsqu'on étudie des changements qui s'accomplissent en un temps trop court. Dans les deux cas, la restriction ne présente qu'une importance théorique.

CHAPITRE III.

Influence de la température sur les vitesses de transformation.

Dans les Chapitres précédents, par deux méthodes différentes nous avons obtenu une expression générale représentant la marche des transformations effectuées *isothermiquement*

$$v = M \left[\exp. \left(\frac{a_{b1E} - a_{b1}}{RT} \right) - \exp. \left(\frac{a_{b2E} - a_{b2}}{RT} \right) \right].$$

Nous devons maintenant préciser quelle est l'influence de la température sur les vitesses d'évolution des systèmes physico-chimiques. D'une manière plus précise, nous devons chercher comment le facteur M de notre formule synthétique peut s'exprimer en fonction de la température et de la nature des corps qui réagissent.

Dans cette recherche, nous utiliserons encore la règle de distribution de Boltzmann-Gibbs ⁽¹⁾; nous serons con-

(¹) Pour la commodité des calculs, j'ai utilisé dans ce Chapitre la règle de Boltzmann-Gibbs. En toute rigueur, il aurait fallu tenir compte des corrections apportées par Planck dans la loi de distribution; ces corrections n'ayant que peu d'importance à la température ordinaire, je me suis cru autorisé à les négliger. Du jour où l'on aura entrepris l'étude des vitesses des réactions aux basses températures, il deviendra nécessaire de reprendre les calculs de ce Chapitre en tenant compte de l'hypothèse des *quanta*. J'ajoute

duits de la sorte à des résultats conformes à l'expérience. Par cette méthode, nous parviendrons de plus à mettre en évidence une nouvelle grandeur qui caractérise les corps au point de vue de leurs propriétés chimiques et que l'étude des phénomènes irréversibles peut seule nous livrer actuellement.

Nous allons dès maintenant porter notre attention sur ce point et indiquer l'idée générale qui intervient dans ce Chapitre.

Nous savons que dans l'espace représentatif à $2n$ dimensions, les molécules se distribuent autour de l'état moyen comme un essaim d'abeilles autour de la reine et que, d'autre part, les molécules capables de réagir (*molécules actives*) sont celles qui franchissent une surface située loin du centre de l'essaim et que j'appellerai *surface critique*.

Lorsqu'on mesure une vitesse de réaction, on mesure à un facteur constant près le nombre de molécules qui traversent la surface critique et par là on obtient un premier renseignement sur cette dernière. On obtiendra une documentation plus complète encore si l'on recommence la mesure à diverses températures, la formule de Boltzmann-Gibbs nous fournissant pour chaque observation les déplacements et les déformations subis par l'essaim; nous verrons qu'il est possible de déterminer l'énergie moyenne des molécules qui franchissent la surface critique. En d'autres termes, *l'étude de l'influence de la température sur les vitesses de réaction permettra de*

que l'étude cinématique des transformations chimiques aux basses températures me paraît constituer un des meilleurs moyens pour atteindre les lois exactes de la répartition des molécules. Ce n'est que dans les phénomènes de ce genre qu'il est possible de classer les molécules en deux groupes (molécules actives et molécules neutres) et d'évaluer *expérimentalement* l'importance de ces groupes et leurs variations sous l'influence de la température.

déterminer l'énergie moyenne que doit posséder une molécule pour être apte à se transformer.

C'est cette énergie que j'appellerai *énergie critique*. J'ai indiqué (Introduction, § VI) l'intérêt qu'il y a à connaître cette grandeur; mesurant en quelque sorte la solidité des liens qui unissent les diverses parties d'un édifice moléculaire, elle donne, somme toute, une expression quantitative de la valence.

I. DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE CRITIQUE. — 1^o *Cas des réactions unimoléculaires*. — Nous avons vu (Chap. II, § IV) que dans le cas des réactions unimoléculaires, le facteur de température est donné par l'expression

$$M = \lambda_1 \exp. \left(- \frac{\epsilon_{01E}}{RT} \right) \\ = \exp. \left(- \frac{\epsilon_{01E}}{RT} \right) \int_{s_i} \exp. \left(- \frac{\mu \epsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n.$$

Si l'on se reporte aux Chapitres précédents, on voit que M désigne le nombre de molécules qui passent, par unité de temps, d'un des systèmes antagonistes à l'autre lorsque le régime statistique qui correspond à l'équilibre est établi.

Voyons en valeur relative comment varie ce nombre lorsque la température se modifie; il nous suffira pour cela de prendre la dérivée logarithmique de M .

On a tout d'abord

$$\ln M = - \frac{\epsilon_{01E}}{RT} + \ln \int_{s_i} \exp. \left(- \frac{\mu \epsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n.$$

Prenons la dérivée du premier terme du second membre, un calcul très simple donne ⁽¹⁾ .

$$\frac{d}{dT} \left(- \frac{\epsilon_{01E}}{RT} \right) = \frac{d}{dT} (\ln N_{1E}) - \frac{\mu U_1}{RT^2},$$

(¹) Tenant compte du fait que le nombre de molécules que pos-

où N_{1E} désigne le nombre de molécules par unité de volume que contient le système régressif I à l'équilibre, ψ_1 étant l'énergie moyenne de ces molécules.

Nous allons prendre maintenant la dérivée du second

sède le système I par unité de volume à l'état d'équilibre est fonction de T on a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left(-\frac{\mathcal{A}_{1E}}{RT} \right) &= \frac{\mathcal{A}_{1E}}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{\partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial T} - \frac{1}{RT} \frac{\partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial N_{1E}} \frac{dN_{1E}}{dT} \\ &= \frac{1}{RT^2} \left(\mathcal{A}_{1E} - \frac{T \partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial T} \right) - \frac{1}{RT} \frac{\partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial N_{1E}} \frac{\partial N_{1E}}{\partial T}. \end{aligned}$$

Pour simplifier cette expression on remarquera :

1° Qu'en prenant la dérivée partielle par rapport à N de

$$N_{1E} = \exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{1E}}{RT} \right) \int \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) d\omega,$$

on obtient

$$\begin{aligned} 1 &= -\frac{1}{RT} \frac{\partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial N_{1E}} \exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{1E}}{RT} \right) \int \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) d\omega \\ &= -\frac{N_{1E}}{RT} \frac{\partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial N_{1E}} \end{aligned}$$

ou

$$-\frac{1}{RT} \frac{\partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial N_{1E}} = \frac{1}{N_{1E}};$$

2° Que la relation de Boltzmann peut s'écrire

$$N_{1E} \exp. \left(\frac{\mathcal{A}_{1E}}{RT} \right) = \int \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) d\omega.$$

En prenant la dérivée partielle par rapport à T on a

$$\begin{aligned} N_{1E} \exp. \left(\frac{\mathcal{A}_{1E}}{RT} \right) \left[-\frac{\mathcal{A}_{1E}}{RT^2} + \frac{1}{RT} \frac{\partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial T} \right] \\ - \frac{\mu}{RT^2} \int \varepsilon \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) d\omega, \end{aligned}$$

d'où

$$\mathcal{A}_{1E} - T \frac{\partial \mathcal{A}_{1E}}{\partial T} = - \frac{\mu \exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{1E}}{RT} \right) \int \varepsilon \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) d\omega}{N_{1E}} = -\mu \psi_1,$$

ψ_1 étant par définition l'énergie moyenne prise pour l'ensemble

terme en nous plaçant tout d'abord dans le cas le plus simple : nous supposons que l'état dans lequel doit se trouver une molécule pour passer par exemple du système progressif au système régressif ne dépend pas de l'état moyen du reste des molécules; en d'autres termes, nous supposons que la forme et la position de la surface critique ne se modifient pas sous l'influence de la température. Cette hypothèse très souvent entièrement légitime (réactions en milieu gazeux) reste une très suffisante première approximation dans les cas plus complexes. Ceci étant, nous avons

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dT} \left[\ln \int_{s_1} \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) \Sigma q_1 dq_2 \dots dp_n \right] \\ &= \frac{\mu}{RT^2} \frac{\int_{s_1} \varepsilon \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) \Sigma q_1 dq_2 \dots dp_n}{\int_{s_1} \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) \Sigma q_1 dq_2 \dots dp_n} \\ &= \frac{\mu}{RT^2} \frac{\exp. \left(-\frac{\varepsilon_{1E}}{RT} \right) \int_{s_1} \varepsilon \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) \Sigma q_1 dq_2 \dots dp_n}{\exp. \left(-\frac{\varepsilon_{1E}}{RT} \right) \int_{s_1} \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) \Sigma q_1 dq_2 \dots dp_n}. \end{aligned}$$

La fraction qui intervient ici représente le quotient de l'énergie qui passe à travers la surface critique dans l'unité de temps par le nombre de molécules qui, dans le même temps, franchissent cette même surface critique; autrement dit, cette fraction représente l'énergie moyenne

des molécules (quotient de l'énergie totale

$$\exp. \left(-\frac{\varepsilon_{1E}}{RT} \right) \int_{s_1} \varepsilon \exp. \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) dw,$$

par le nombre total N_{1E} des molécules).

En remplaçant, il vient

$$\frac{d}{dT} \left(-\frac{\varepsilon_{1E}}{RT} \right) = \frac{1}{N_{1E}} \frac{dN_{1E}}{dT} - \frac{\mu \varepsilon_{1E}}{RT^2} = \frac{d(\ln N_{1E})}{dT} - \frac{\mu \varepsilon_{1E}}{RT^2}.$$

des molécules sur la surface critique. C'est à cette grandeur que j'ai proposé plus haut de donner le nom d'*énergie critique*, nous l'orthographierons U_1 .

Ces calculs étant faits, nous voyons en remplaçant que l'on a

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{N_{1E}} \right) = \frac{\mu}{RT^2} (U_1 - \mathfrak{U}_1).$$

Comprenons bien le sens de cette relation. M est le coefficient de température dans la formule qui donne les vitesses de transformation, N_{1E} représente le nombre de molécules que contient le système régressif lorsque l'équilibre est établi, ce sont des grandeurs expérimentales au même titre que la température T . R et μ (nombre de molécules par molécule-gramme) sont des constantes. Au contraire $U_1 - \mathfrak{U}_1$ est une grandeur inconnue, c'est la différence entre l'énergie critique et l'énergie moyenne; c'est encore, si l'on veut, l'énergie qu'il faut fournir à une molécule qui se trouve dans l'état moyen pour la rendre apte à réagir, c'est ce que j'appellerai l'*énergie critique relative* E_1 ,

$$\mu E_1 = RT^2 \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{N_{1E}} \right).$$

2° *Cas des réactions plurimoléculaires.* — La démonstration se poursuit d'une manière toute semblable à celle qui précède ⁽¹⁾ et conduit encore à la relation

$$\mu E_1 = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{M}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}},$$

(1) Parmi toutes les molécules qui traversent une région de la surface critique, il n'y en a qu'une fraction α qui se transforme; cette particularité ne complique en rien la démonstration, car on trouve encore pour la dérivée logarithmique de

$$\int_{S_1} \alpha \exp. \left(- \frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) dw,$$

l'énergie critique U .

E_i désignant ici l'énergie qu'il faut fournir à l'ensemble des molécules $A_i, B_i, \dots, L_i$ prises à l'état moyen pour les rendre aptes à réagir; $\gamma_{A_i}, \gamma_{B_i}, \dots, \gamma_{L_i}$ étant les concentrations des divers corps du système régressif lorsque l'équilibre est atteint.

Bref, dans tous les cas, l'étude de l'influence de la température sur les vitesses de réaction permet de déterminer l'énergie critique relative c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir aux molécules prises dans l'état moyen pour les rendre aptes à se transformer.

Remarque. — Nous venons de raisonner sur le système régressif. On conduirait de même les calculs dans le cas du système progressif; on parviendrait alors à la relation

$$\mu(U_2 - U_1) = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{M}{\gamma_{A_2}^{\alpha_2} \gamma_{B_2}^{\beta_2} \dots \gamma_{L_2}^{\lambda_2}}.$$

En combinant avec l'égalité précédente, il vient

$$\begin{aligned} \mu[U_1 - U_2 - (U_1 - U_2)] \\ = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{\gamma_{A_2}^{\alpha_2} \gamma_{B_2}^{\beta_2} \dots \gamma_{L_2}^{\lambda_2}}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}} = RT^2 \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{1}{K} \right), \end{aligned}$$

K étant la constante de la loi d'action de masse.

Remarquons maintenant que la thermodynamique nous donne

$$RT^2 \frac{d}{dT} (\ln K) = \mu(U_1 - U_2),$$

puisque $\mu(U_1 - U_2)$ est la variation d'énergie qui accompagne la réaction.

On conclut de là, en remplaçant, que

$$U_1 = U_2.$$

Ainsi, pour les deux systèmes antagonistes, l'énergie critique a même valeur ⁽¹⁾.

Remarque. — Considérons, dans un des deux systèmes antagonistes, une molécule qui se trouve dans l'état moyen; l'énergie critique relative est l'énergie qu'il faut lui fournir pour la rendre apte à réagir; il paraît bien que cette grandeur est une caractéristique chimique des plus importantes.

En particulier sa valeur au zéro absolu paraît être extrêmement intéressante à considérer. Est-elle déterminée en même temps que la formule globale du corps, ou plus vraisemblablement dépend-elle de son architecture ⁽²⁾? Sa grandeur n'est-elle pas fixée en même temps que les oscillations qui peuvent prendre naissance dans la molécule, ne correspond-elle pas alors à un nombre entier de quanta ?

Ces questions sont de première importance pour qui se propose de préciser le problème de la *structure chimique*; il paraît bien, malheureusement, que le matériel expérimental dont nous disposons est trop restreint pour qu'on puisse y répondre dès aujourd'hui.

II. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES VITESSES DE TRANSFORMATION. — Nous avons ramené le problème de l'influence de la température sur les vitesses de trans-

⁽¹⁾ On comparera, si l'on veut, les échanges qui se font entre les deux systèmes antagonistes aux mouvements de population qui s'établissent entre deux pays séparés par une frontière montagneuse; quel que soit le sens des migrations, il faudra toujours franchir la ligne des sommets; cette ligne joue le même rôle que notre surface critique.

⁽²⁾ On peut se demander aussi si l'énergie critique relative d'une substance est entièrement déterminée par la nature de cette substance ou si, au contraire, elle dépend de la réaction dans laquelle celle-ci est engagée.

formation à la détermination de l'énergie critique relative $U - \vartheta$. Reste à savoir quelle est l'expression de cette grandeur en fonction de T ?

Nous allons faire à ce sujet deux remarques.

Première remarque. — Lorsque la réaction s'effectue avec une vitesse suffisamment lente pour être mesurable; l'énergie critique U est très grande par rapport à l'énergie moyenne ϑ (Chapitre II, § IV), la surface critique étant loin du centre de l'essaim.

Deuxième remarque. — L'énergie critique U peut en général se décomposer en deux parties U' et U'' .

Nous désignons par U' l'énergie relative aux degrés de liberté qui définissent la surface critique (degrés de liberté critiques) et qui, par suite, caractérisent l'aptitude des molécules à réagir. U' ne doit dépendre que très peu de l'agitation d'ensemble du système étudié; c'est vraisemblablement une grandeur constante ou du moins très lentement variable avec la température.

Nous désignons par U'' l'énergie relative aux degrés de liberté qui n'interviennent pas pour définir la surface critique et qui, par suite, sont sans influence en ce qui concerne l'aptitude des molécules à réagir.

On décomposera de même l'énergie moyenne ϑ en deux parties ϑ' et ϑ'' . ϑ' étant fonction des degrés de liberté critique, ϑ'' étant fonction de tous les autres degrés de liberté.

On aura naturellement

$$\vartheta'' = U'',$$

et par suite

$$U - \vartheta = U' - \vartheta';$$

U' dépendant très peu de la température et ϑ' étant petit devant U' on pourra écrire

$$U - \vartheta = E_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots,$$

$E_0, \alpha, \beta, \dots$ étant des constantes, $\alpha, \beta, \dots$ étant très petits devant E_0 .

Utilisant une formule du paragraphe précédent, on trouve alors

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{N_{IE}} \right) = \mu \frac{U - V}{RT^2} = \mu \left(\frac{E_0}{RT^2} + \frac{\alpha}{RT} + \frac{\beta}{R} \right) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C.$$

Les constantes B et C étant petites devant la constante A , Van't Hoff ⁽¹⁾ a montré que cette formule convient bien pour représenter les vitesses de réaction et que de plus le terme en A est de beaucoup le plus important; on peut dans bien des cas faire les deux termes B et C égaux à 0.

III. EXEMPLES. — *Système homogène.* — Nous avons vu (Chap. I., § IV) que la vitesse de réaction, en système homogène est donnée par

$$v = M \left(\frac{C_{A_1}^{\alpha_1} C_{B_1}^{\beta_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1}}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}} - \frac{C_{A_2}^{\alpha_2} \dots C_{L_2}^{\lambda_2}}{\gamma_{A_2}^{\alpha_2} \dots \gamma_{L_2}^{\lambda_2}} \right),$$

$C_{A_1}, C_{B_1}, \dots, C_{L_1}$ étant les concentrations actuelles du système régressif, $C_{A_2}, C_{B_2}, \dots, C_{L_2}$ celles du système progressif; $\gamma_{A_1}, \dots, \gamma_{L_1}, \gamma_{A_2}, \dots, \gamma_{L_2}$ désignant les concentrations des deux systèmes antagonistes lorsque l'équilibre est établi.

On donnera à cette relation la forme classique en l'écrivant

$$v = k_1 C_{A_1}^{\alpha_1} C_{B_1}^{\beta_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1} - k_2 C_{A_2}^{\alpha_2} \dots C_{L_2}^{\lambda_2}.$$

Ce qui revient à poser

$$k_1 = \frac{M}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}}, \quad k_2 = \frac{M}{\gamma_{A_2}^{\alpha_2} \gamma_{B_2}^{\beta_2} \dots \gamma_{L_2}^{\lambda_2}}.$$

⁽¹⁾ VAN' T HOFF, *Études*, p. 114. — NERNST, *Traité de Chimie générale*, t. II, p. 266 (édition française).

D'après le paragraphe précédent, on doit avoir

$$\frac{d}{dT}(\ln k_1) = \frac{A_1}{T^2} + \frac{B_1}{T} + C_1, \quad , \quad ,$$

$$\frac{d}{dT}(\ln k_2) = \frac{A_2}{T^2} + \frac{B_2}{T} + C_2,$$

B_1 et C_1 étant petits devant A_1 ; B_2 et C_2 étant petits devant A_2 . Voici, à titre d'exemple, une vérification

Cas de l'acide iodhydrique. — Pour un intervalle de température de 225°, on a, en ce qui concerne la décomposition de l'acide iodhydrique,

$$\ln k_1 = -\frac{21922,5}{T} - 14,468 \ln T + 0,023055 T + 104,185,$$

et pour sa formation

$$\ln k_2 = -\frac{21832}{T} - 12,872 \ln T + 0,01751 T + 101,487;$$

d'où

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{21922,5}{T^2} - \frac{14,468}{T} + 0,023055,$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{21832}{T^2} - \frac{12,872}{T} + 0,01751.$$

L'expérience vérifie complètement les prévisions que nous avons faites; non seulement la fonction a bien la forme prévue, mais encore le coefficient du terme en $\frac{1}{T^2}$ est très grand par rapport aux autres.

Il serait possible de donner beaucoup d'autres exemples relatifs aux systèmes homogènes, mais cela est inutile puisque précisément ces exemples ont servi à Van't Hoff pour établir la formule empirique que nous avons retrouvée théoriquement.

IV. EXEMPLES (systèmes hétérogènes). — En ce qui concerne les systèmes hétérogènes, aucune vérification

n'était possible faute de documents expérimentaux. C'est là une des raisons qui m'ont conduit à étudier l'influence de la température sur les vitesses d'évaporation et de sublimation. (*Voir la seconde Partie de ce travail.*)

D'après les résultats du Chapitre I (§ VII), la vitesse d'évaporation ou de sublimation dans le vide est donnée par

$$v = M.$$

On doit avoir, d'autre part, en se limitant aux deux premiers termes du développement

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{N_{1E}} \right) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T}.$$

Comme le nombre N_{1E} de molécules par unité de volume que contient le solide ou le liquide varie peu avec la température, on déduit des équations précédentes

$$\frac{d}{dT} (\ln v) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T},$$

B devant être très petit par rapport à A. Les résultats expérimentaux que j'ai obtenus vérifient cette prévision ⁽¹⁾. On trouve en effet :

1° Pour la *sublimation de la naphthaline*

$$\ln v = - \frac{14492,11}{T} - 5,7206 \ln T + 71,55078,$$

$$\frac{d}{dT} (\ln v) = \frac{14492,11}{T^2} - \frac{5,7206}{T};$$

2° Pour la *sublimation de l'iode*

$$\ln v = - \frac{102771,3}{T} - 276,53 \ln T + 1909,763,$$

$$\frac{d}{dT} (\ln v) = \frac{102771,3}{T^2} - \frac{276,53}{T};$$

⁽¹⁾ Les formules données plus bas n'ayant été établies que pour un intervalle de température d'environ 30°; il ne faut pas s'étonner si l'on trouve la forme de fonction cherchée; ce qui est important, c'est que B reste toujours petit devant A.

3° Pour l'évaporation de la nitro-benzine

$$\ln v = - \frac{80894,3}{T} - 209,4743 \ln T + 1455,12,$$

$$\frac{d}{dT}(\ln v) = \frac{80894,3}{T^2} - \frac{209,4743}{T}.$$

V. DEUXIÈME APPROXIMATION. — Il est nécessaire de revenir maintenant sur certaines difficultés jusqu'ici volontairement écartées.

En voici une qui se présente surtout dans l'étude des transformations réalisées à l'intérieur d'un dissolvant. Pour que plusieurs molécules capables de réagir entre elles réagissent effectivement, il faudra, non seulement qu'elles se rencontrent dans un état convenable, mais encore qu'autour du point de conjonction le dissolvant possède une structure particulière ⁽¹⁾.

On écartera très facilement cette première difficulté en complétant les raisonnements du paragraphe I. Au lieu de faire intervenir dans les calculs seulement les molécules capables de se transformer, on tiendra compte aussi de celles qui constituent le dissolvant. On aboutit alors très aisément à la relation suivante :

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots} \right) = \frac{U_r - \vartheta_r}{RT^2} + \frac{U_d - \vartheta_d}{RT^2},$$

U_r et ϑ_r représentant l'énergie critique et l'énergie moyenne des molécules qui peuvent se transformer; U_d et ϑ_d désignant ces mêmes grandeurs pour les molécules du dissolvant ⁽²⁾.

(1) Une remarque toute semblable se présente en ce qui concerne l'action des catalyseurs.

(2) A considérer rapidement cette formule, on pourrait penser qu'on peut faire facilement la part du dissolvant; jusqu'à expériences vérificatives, cette conclusion reste injustifiée. En effet :

Nous venons de faire une première correction qui nous permet d'apprécier l'influence de la température sur la structure et l'agitation des molécules du solvant; nous devons maintenant faire la part des modifications d'ensemble qui résultent des changements de température. Exemple : Une réaction s'effectue en milieu liquide; on augmente la température sans modifier la pression; il en résulte une variation de densité et corrélativement une modification des surfaces critiques. Comment pouvons-nous tenir compte de ces modifications ?

Reprenons la relation du paragraphe I

$$\ln M = -\frac{A_{01E}}{RT} + \ln \int_{S_i} \exp. \left(-\frac{\mu E}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n,$$

et supposons maintenant que la forme et la position de la surface critique S_i dépendent de paramètres α , β , γ , ... analogues à la densité et eux-mêmes fonction de la température.

Prenons la dérivée de cette expression; nous trouvons, outre les termes inscrits précédemment, un certain

1° Rien ne prouve que l'énergie critique U_d d'un dissolvant ne dépende pas de la réaction qui se poursuit dans son sein;

2° Il n'est pas certain que l'énergie critique U_r des molécules réagissantes soit indépendante de la nature du dissolvant, l'inverse est même probable (variation du pouvoir dissociant d'un dissolvant à l'autre). Ici, comme dans le cas des réactions gazeuses, la question se pose de savoir si, pour un dissolvant donné, l'énergie critique relative E_A d'un corps A est déterminée uniquement par la nature de ce corps ou bien si elle dépend en outre de la réaction dans laquelle ce corps est engagé.

A toutes ces questions, il n'est pas possible de répondre actuellement; du moins la théorie exposée dans ces pages montre dans quel sens on devra faire le très large effort expérimental qui s'impose maintenant; cet effort est indispensable si l'on veut trouver les relations qui déterminent les vitesses de réaction en fonction de la nature chimique des corps.

nombre d'autres que j'emprisonne entre crochets

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{N_{1E}} \right) = \frac{U - \psi}{RT^2} + \frac{\left\{ \int_{S_1 + \frac{dS_1}{d\alpha}} \exp. \left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n \right.}{\int_{S_1} \exp. \left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n} \frac{1}{dT} + \dots,$$

que l'on peut encore écrire

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{N_{1E}} \right) = \frac{U - \psi}{RT^2} + \frac{\left\{ \exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{01E}}{RT} \right) \int_{S_1 + \frac{dS_1}{d\alpha}} \exp. \left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n \right.}{\exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{01E}}{RT} \right) \int_{S_1} \exp. \left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n} \frac{1}{dT} + \dots$$

Remarquons maintenant que

$$\exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{01E}}{RT} \right) \int_{S_1} \exp. \left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n$$

et

$$\exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{01E}}{RT} \right) \int_{S_1 + \frac{dS_1}{d\alpha}} \exp. \left(-\frac{\mu\varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n$$

représentent respectivement pour l'équilibre le nombre de molécules qui, par unité de temps et à la température T , passent d'une part à travers la surface critique S_1 , d'autre part à travers la surface critique $S_1 + \frac{dS_1}{d\alpha}$; surfaces qui correspondent elles-mêmes aux valeurs α et $\alpha + d\alpha$ du paramètre α .

La première intégrale a pour valeur M , la seconde

$M + \frac{\partial M}{\partial \alpha} d\alpha$; on peut donc écrire les termes entre crochets

$$\frac{M + \frac{\partial M}{\partial \alpha} d\alpha - M}{M} \frac{1}{dT} = \frac{\delta}{\delta \alpha} (\ln M) \frac{d\alpha}{dT}.$$

Il est possible de déterminer cette grandeur expérimentalement. Si par exemple α représente la densité du liquide, une mesure de dilatation donnera $\frac{d\alpha}{dt}$; quant à la dérivée $\frac{\partial M}{\partial \alpha}$, on la calculera en utilisant les données d'une expérience à température constante : il suffira d'examiner comment se modifient les vitesses de réaction lorsqu'on comprime le dissolvant.

En résumé, on parvient à la relation

$$\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{M}{N_{IE}} \right) - \frac{\delta}{\delta \alpha} (\ln M) \frac{d\alpha}{dT} \dots = \frac{U - \mathcal{V}}{RT^2},$$

qui permet encore de calculer l'énergie critique relative ⁽¹⁾

$$U - \mathcal{V}.$$

(1) On remarquera l'analogie que présentent toutes ces considérations avec celles que l'on rencontre en Thermodynamique. On pourra pousser la comparaison plus loin et définir ce que je nommerai l'*affinité critique*.

Nous savons que l'on a

$$M = \exp. \left(- \frac{A_{IE}}{RT} \right) \int_{S_1} \exp. \left(- \frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n.$$

Pour rendre la formule plus symétrique, posons

$$\exp. \left(- \frac{A}{RT} \right) = \int_{S_1} \exp. \left(- \frac{\mu \varepsilon}{RT} \right) \Sigma \dot{q}_1 dq_2 \dots dp_n.$$

J'appellerai la grandeur A , ainsi définie, l'*affinité critique*. Nous allons immédiatement justifier ce nom.

Prenons la dérivée logarithmique de l'expression précédente,

VI. RÉSUMÉ. — Nous avons admis dans ce Chapitre que les molécules sont distribuées suivant la loi de Boltzmann-Gibbs, c'est-à-dire qu'elles sont groupées autour d'un état moyen suivant les lois du hasard. Dans certains cas particuliers, quelques-unes d'entre elles s'éloignant trop de l'état moyen, atteignent un *état critique* où se produit une transformation; on dit alors que ces molécules sont devenues *actives*. Pour qu'une molécule prise à l'état moyen puisse devenir active, il faut lui communiquer une certaine quantité d'énergie qu'on nommera l'*énergie critique relative*. L'objet de ce Chapitre a été la détermination d'une méthode de mesure de cette grandeur.

La mesure des vitesses de transformation permet de connaître le nombre de molécules qui atteignent l'état critique; on conçoit que de cette mesure on puisse tirer un renseignement sur l'écart qui sépare les deux états moyen et critique. Échauffons maintenant le système étudié; les molécules à l'état moyen vont posséder plus d'énergie, elles vont se rapprocher d'une quantité connue de l'état critique; corrélativement, le nombre des molécules actives va grandir et la vitesse de réaction augmenter. C'est là un nouveau document qui peut servir à déterminer plus complètement l'énergie critique. De fait nous avons vu qu'on obtenait cette grandeur en com-

il vient

$$\frac{A}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{dA}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

ou

$$A - T \frac{dA}{dT} = U,$$

D'où la conclusion : *Il existe entre l'affinité et l'énergie critiques une relation semblable à celle qui lie l'affinité et l'énergie, ces mots étant pris cette fois dans leur sens ordinaire.*

parant les résultats expérimentaux relatifs à deux températures très voisines.

Si M désigne la vitesse de transformation d'un des systèmes antagonistes au voisinage de l'équilibre, on a

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}} \right) = \frac{E}{RT^2},$$

E étant l'énergie critique.

Quelques hypothèses très simples et très vraisemblables sur l'expression de E ont permis en outre de donner la forme de la relation qui exprime M en fonction de T . La formule trouvée ainsi concorde avec celle proposée jadis par Van't Hoff pour traduire les résultats de l'expérience dans le cas des réactions homogènes.

On a vu enfin que les expériences que j'ai effectuées sur les vitesses d'évaporation et de sublimation montrent que, conformément aux prévisions faites, il est possible d'appliquer cette même formule aux systèmes hétérogènes.

DEUXIÈME PARTIE.

INTRODUCTION.

I. DIVERSES MANIÈRES D'ÉTUDIER L'ÉVAPORATION. — A maintes reprises, on a étudié l'évaporation des solides ou des liquides placés dans l'air ou dans tout autre gaz. Le mécanisme du phénomène est alors fort simple : la phase condensée reste toujours enveloppée d'une gaine de vapeur saturée qui lentement s'éparpille dans l'atmo-

sphère environnante : *la diffusion commande entièrement l'évaporation* ⁽¹⁾.

Dans ce travail, les conditions expérimentales seront toutes différentes, *la diffusion n'interviendra plus : la volatilisation sera toujours produite dans le vide.*

II. INTÉRÊT DE CETTE ÉTUDE. — Dans quel but ce travail a-t-il été entrepris ?

Il s'agissait tout d'abord de vérifier certains résultats théoriques obtenus dans la première Partie de ce Mémoire ; ces résultats sont relatifs à l'influence de la température sur les vitesses de transformation dans le cas des systèmes hétérogènes (1^{re} Partie, Chap. III, § IV).

Voici maintenant une seconde manière de considérer la question : Au point de vue de la théorie cinétique, l'équilibre entre un liquide et sa vapeur n'est pas un véritable équilibre, mais plutôt un état stationnaire ; d'une part le liquide abandonne C molécules par seconde, d'autre part il en capte un même nombre C au gaz qui le surmonte. Dès que l'on veut poursuivre et préciser cette conception, on se trouve arrêté n'ayant aucune idée sur l'importance des échanges mutuels qui se poursuivent entre les deux phases en présence. Je vais montrer que l'étude des vitesses d'évaporation peut nous permettre de préciser nos idées sur ce point.

III. LIMITE SUPÉRIEURE DES VITESSES D'ÉVAPORATION. — J'établirai en premier lieu qu'on peut, à toute température, déterminer une limite supérieure que ne sauraient dépasser les vitesses d'évaporation. On obtiendra cette limite en admettant qu'un liquide placé en présence de sa vapeur saturée s'empare de toutes les molécules qui

⁽¹⁾ On verra effectivement plus loin que la vitesse de formation de la gaine de vapeur saturée est très grande par rapport à la vitesse de diffusion.

viennent le toucher, quitte à en libérer un nombre égal.

Considérons un gaz formé par des molécules de masse m de vitesse quadratique moyenne u au nombre de n par unité de volume; un raisonnement simple utilisé en théorie cinétique montre qu'on a

1° Pour la pression,

$$P = \frac{m n u^2}{3};$$

2° Pour le nombre de chocs par seconde sur une paroi de 1 cm²,

$$C = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \frac{n u}{4}.$$

De ces relations, on tire facilement

$$C = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8}{3\pi} \times \frac{3P}{mn}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi} \times \frac{P n}{m}}.$$

En multipliant haut et bas sous le radical par le produit du volume moléculaire V par le nombre μ de molécules par molécule-gramme, on a

$$C = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi} \times \frac{P \times \mu \times n V}{m \mu \times V}}.$$

Mais

$$n V = \mu, \quad m \mu = M \quad (M = \text{masse moléculaire})$$

et

$$V = \frac{RT}{P}.$$

Dès lors, on a aussi

$$C = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi} \times \frac{P \mu^2}{M \frac{RT}{P}}} = \frac{P \mu}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi} \times \frac{1}{MRT}} = 0,399 \frac{P \mu}{\sqrt{MRT}}.$$

Si un liquide se trouve en présence de sa vapeur saturée à la pression P , on peut être assuré qu'il échangera au plus en une seconde, par unité de surface un nombre de molécules C donné par l'expression précédente.

Supposons maintenant qu'au lieu de se trouver en présence de sa vapeur saturée, le liquide se trouve en présence de sa vapeur à la pression p il continuera à abandonner par seconde et unité de section, C molécules, mais il n'en recevra plus que

$$c' = 0,399 \frac{p \mu}{\sqrt{MRT}}.$$

On aura par suite, pour le bilan des gains et des pertes

$$C - c' = 0,399 \frac{\mu (P - p)}{\sqrt{MRT}}.$$

Le liquide disparaît donc et le nombre de *molécules-grammes* évaporées par seconde et par unité de section, est

$$X = \frac{C - c'}{\mu} = 0,399 \frac{P - p}{\sqrt{MRT}}.$$

Si d est la densité à l'état liquide, on aura pour la hauteur évaporée pendant l'unité de temps, c'est-à-dire pour la vitesse

$$V = \frac{XM}{d} = 0,399 \frac{(P - p)}{d} \sqrt{\frac{M}{RT}} = 4,38 \times 10^{-5} \frac{(P - p)}{d} \sqrt{\frac{M}{T}}.$$

IV. *Échanges entre un liquide et sa vapeur saturée.* — Dans l'hypothèse où le liquide ne peut absorber qu'une fraction α des molécules qui viennent le toucher, on a pour la vitesse réelle d'évaporation

$$v = 4,38 \times 10^{-5} \alpha \frac{(P - p)}{d} \sqrt{\frac{M}{T}}.$$

Nous aurons à nous faire une idée sur l'ordre de grandeur de α ; α est-il comparable à sa valeur maxima, l'unité; ou bien, au contraire, est-ce une quantité extrêmement petite ?

En comparant la limite supérieure V avec la vitesse expérimentale, on a

$$\frac{v}{V} = \alpha.$$

Nous verrons : 1° *Qu'aux basses températures le liquide ne s'empare que d'une très faible partie des molécules qui viennent le toucher*; 2° *que son pouvoir absorbant α augmente rapidement lorsque la température s'élève et tend vraisemblablement vers l'unité* (1).

CHAPITRE I.

Évaporation des liquides fortement surchauffés.

H. Hertz (2) a fait observer il y a longtemps qu'au point de vue des vitesses d'évaporation dans le vide, deux hypothèses sont possibles :

« 1° *L'évaporation n'est limitée que par l'introduction de la chaleur*; d'une surface donnée peut s'évaporer une quantité indéterminée de vapeur lorsque l'afflux de chaleur augmente indéfiniment.

(1) On peut *a priori* montrer que, au moins dans certains cas, la limite supérieure n'est pas atteinte.

Quand on sublime doucement certains corps dans le vide (naphtaline, paratoluidine), on obtient dans la partie froide de longues tablettes cristallines, souvent si peu épaisses qu'elles présentent les colorations des lames minces; il est même curieux d'observer que ces tablettes possèdent sur une grande surface la même coloration et, par suite, la même épaisseur. Si le cristal qui se forme prenait dans toutes les directions toutes les molécules qui viennent le frapper, sa forme serait évidemment sphérique.

En raison de la simplicité des conditions dans lesquelles on se trouve, l'observation de la *formation* des cristaux par sublimation dans le vide paraît constituer un sujet d'étude extrêmement intéressant. Je compte l'aborder un jour.

(2) H. HERTZ, *Annalen der Physik und Chemie*, t. XVII, 1882, p. 177.

» 2^o D'une nappe liquide, à une température donnée, ne peut s'échapper qu'une quantité finie de vapeur; il y aurait alors pour chaque substance une vitesse spécifique d'évaporation. »

Hertz conclut de ses expériences que *la première alternative doit être regardée comme tout à fait invraisemblable et que la vitesse d'évaporation dépend de la différence de pression entre la vapeur saturée et celle qui se trouve au-dessus du liquide.*

Ce résultat sera aussi celui auquel nous parviendrons; nous allons montrer toutefois dans ce Chapitre que, *pour les liquides un peu fortement surchauffés*, la vitesse d'évaporation *semble* ne dépendre que de l'apport de chaleur. Il n'y a là qu'une apparence; voici en fait ce qui se passe : quelles que soient les précautions prises, l'afflux calorifique se fait toujours en un temps très long par rapport à celui que demande l'évaporation; aussi la vitesse avec laquelle celle-ci se produit paraît ne pas intervenir dans le phénomène global.

Nous conviendrons de dire qu'*un liquide est fortement surchauffé quand la vapeur qui le surmonte a une pression inférieure de plus de 7^{mm} à 8^{mm} de mercure à celle de sa vapeur saturée.*

Ce cas est celui que l'on rencontre le plus souvent dans la pratique; il n'est pas dénué d'intérêt puisqu'il est réalisé en particulier dans les chaudières.

I. TRAVAUX DE GERNEZ. — Comme dans le cas de l'étude des vitesses de cristallisation, Gernez (¹) s'est montré ici un précurseur; le premier il songea à étudier l'évaporation d'un liquide en présence de sa vapeur. Je vais résumer le travail qu'il a publié à ce sujet :

(¹) *Ann. de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. VII, 1876, et *Journal de Physique*, 1^{re} série, t. III, 1874, p. 241.

Gernez plaçait le liquide étudié au fond d'un tube en verre mince qu'il échauffait par un bain d'eau; la vapeur se dégagait librement dans l'atmosphère. Voici ses principales observations :

Température du liquide. — Par suite du froid produit par l'évaporation, la température du liquide qui s'évapore est généralement inférieure à celle du bain qui sert à le chauffer.

La différence entre les températures à l'intérieur et l'extérieur du tube est inappréciable quand le tube est étroit (moins de 5^{mm} de diamètre). Nous verrons qu'on ne saurait conserver cette conclusion du moins en ce qui concerne la surface du liquide.

Vitesse d'évaporation. — Pour un tube donné, la vitesse d'évaporation est constante tout le long du tube.

Influence de la surface. — On observe une vitesse d'évaporation rapidement croissante à mesure que l'on emploie des tubes de plus petits diamètres.

II. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Voulant préciser les résultats de Gernez, j'ai dû modifier un peu la technique et utiliser un appareil permettant d'opérer sous une pression quelconque : L'évaporation se produit dans un tube capillaire et la vapeur produite est dirigée sous une colonne de mercure par le moyen d'un tube à dégagement.

Le liquide étudié se trouve dans la branche AB d'un tube en verre deux fois recourbé ABCD (*fig. 3*), le dégagement de vapeur se fait suivant le trajet BCD. La branche D traverse un bouchon en caoutchouc E avant de pénétrer dans un tube gradué F qu'on peut remplir plus ou moins de mercure. L'appareil plonge dans un thermostat.

La partie *ab* du tube était en général extrêmement

étirée afin d'obtenir un échauffement rapide pour la vaporisation d'une quantité peu considérable de matière.

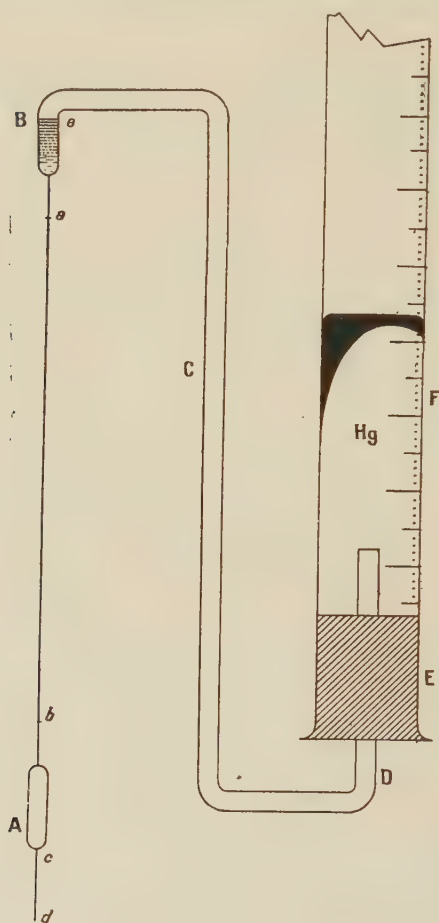


Fig. 3.

Une lunette de cathétomètre permettait de suivre la marche descendante du ménisque dans la partie *ab*; le temps était mesuré à l'aide d'un chronomètre muni d'un cran d'arrêt.

Les principales opérations à effectuer sont les suivantes :

1^o Le liquide étudié est purifié avec grand soin; condition indispensable pour obtenir des résultats bien constants;

2^o Le tube à expérience ABCD, préalablement nettoyé, est rempli de liquide par aspiration à travers la pointe *d* qui est ensuite fermée à la lampe.

3^o On plonge un grand nombre de fois la branche AB dans un bain d'eau chaude afin de chasser complètement par une série d'ébullitions rapides les bulles d'air emprisonnées en *cd*.

4^o On monte le tube à expérience ABCD sur le tube gradué F qu'on remplit plus ou moins de mercure; en notant l'indication du baromètre, on peut déterminer facilement la pression sous laquelle se fera l'évaporation dans la branche *ab*.

5^o L'appareil est porté dans un thermostat continuellement agité et de température connue.

6^o Le liquide s'évapore de *e* en *a* en chassant tout l'air de l'appareil; on note ensuite la vitesse avec laquelle descend le ménisque le long du tube *ab*.

Un même tube servait pour toute une série de déterminations. Toutes les expériences étant terminées, on mesurait d'endroit en endroit les diamètres intérieurs et extérieurs du tube. De toutes les mesures de vitesse, on ne conservait que celles qui correspondaient aux parties bien régulières du tube.

Les vitesses observées sont considérables (1000 ou 10 000 fois *plus rapides que dans l'air*). Je montrerai qu'elles ne constituent pourtant qu'une limite inférieure des vitesses vraies.

III. LA VITESSE D'ÉVAPORATION EST UNIFORME. — Conformément au résultat indiqué par Gernez, j'ai

observé que la vitesse d'évaporation est uniforme. Voici par exemple quelques nombres obtenus pour l'éther avec un tube très fin de 2^{mm} environ de diamètre portant 6 traits distants les uns des autres de 2^{cm}.

A la température de 50°,2 et sous la pression de 78^{cm} de mercure les temps mis par le ménisque pour passer d'un trait à l'autre ont été :

$$2^m,31^s, \quad 2^m,28^s, \quad 2^m,24^s, \quad 2^m,27^s, \quad 2^m,31^s.$$

A la température de 49°,1 et sous la pression de 98^{cm} de mercure, les temps mis par le ménisque pour passer d'un trait à l'autre ont été :

$$5^m,25^s, \quad 5^m,15^s, \quad 5^m,20^s, \quad 5^m,10^s, \quad 5^m,14^s.$$

IV. LA VITESSE D'ÉVAPORATION EST UNE FONCTION LINÉAIRE DE LA TEMPÉRATURE DU BAIN. — Si l'on désigne par T_p la température pour laquelle il y a équilibre entre la vapeur et le liquide à la pression P sous laquelle sont faites les expériences par T_B la température du bain, par v la vitesse avec laquelle baisse le ménisque, on a

$$v = K(T_B - T_p),$$

K étant une constante qui ne dépend que du tube utilisé.

Le Tableau ci-contre donne, à titre d'exemple, une série de résultats obtenus avec l'éther sous la pression de 80^{cm} de mercure pour des diamètres extérieurs de tubes variant entre 3^{mm},33 et 0,mm22.

Vitesse d'évaporation de l'éther sous la pression de 80^{cm} de mercure dans divers tubes et à diverses températures.

Numéro du tube.	Diamètres		Tempéra- ture.	Temps pour	Vitesse en unités C. G. S.
	extérieur.	intérieur.		parcourir 10 ^{cm} .	
	^{mm}	^{mm}	^o	^h ^m ^s	
1.....	3,33	2,63	45,2	0.23.48	0,0070
			49,9	14.39	0,0113

Numéro du tube.	Diamètres		Tempéra- ture.	Temps pour parcourir 10cm,	Vitesse en unités C. G. S.
	extérieur.	intérieur.			
2.....	3,19	2,60	38 ⁰	2.20.53 ^{^h ^m ^s}	0,0012
			42	34.51	0,0048
			46,7	17.50	0,0093
			50,2	14.04	0,0118
			55	10.14	0,0163
3.....	2,86	2,28	44	24.29	0,0068
			50,4	13	0,0128
			55	9.42	0,0171
4.....	2,20	1,54	45,7	14.54	0,0112
			50	10.05	0,0165
5.....	2,02	1,44	38	87	0,0019
			42,9	20.08	0,0083
			48,7	10.15	0,0162
			55,4	6.45	0,0247
			61,6	4.51	0,0343
7.....	0,97	»	40	20.16	0,008
			45	7.46	0,021
			50	4.59	0,033
			55	3.37	0,046
			59,9	2.47	0,059
8.....	0,56	0,40	65,1	2.17	0,073
			37,9	34.14	0,0048
			44,9	5.58	0,0279
			50,1	3.50	0,0435
			54,6	2.50	0,0588
9.....	0,28	0,20	60	2.12	0,0757
			43,4	3.46	0,044
			51,8	1.53	0,088
			57,7	1.27	0,114
			61,6	1.13	0,137
10.....	mm 0,22	mm 0,15	42,7	2.35	0,064
			47,5	1.31	0,109
			51,8	1.05	0,152
			55,8	55	0,181
			60,9	42	0,238
			63,7	38 $\frac{1}{2}$	0,260

On vérifiera sur la figure 4 que ν en fonction de T est pour tous les tubes représentée par une droite et que toutes ces droites passent par un même point ($\nu = 0$, $T = T_p$) correspondant à l'équilibre.

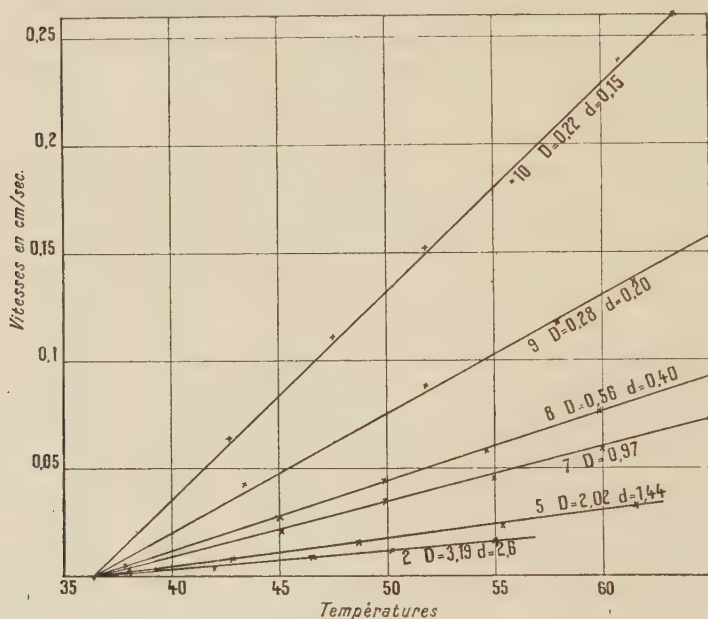


Fig. 4.

Opérant sous d'autres pressions (76^{cm} à 120^{cm}), j'ai toujours retrouvé la loi linéaire, elle s'est vérifiée aussi bien pour l'éther que pour le sulfure de carbone et la benzine.

Pour une pression et une température données, la vitesse d'évaporation est d'autant plus grande que le tube utilisé est plus fin ⁽¹⁾. J'avais espéré qu'au-dessous d'un diamètre

⁽¹⁾ A pression constante P la droite qui représente ν en fonction de T coupe l'axe des températures en un point qui donne la température d'équilibre entre le liquide et la vapeur sous la pression P . Cette droite se définissant par deux ou trois expériences; il y a là un procédé extrêmement simple de détermination des tensions de vapeur

suffisamment petit, la vitesse devenait à peu près indépendante des dimensions du tube. L'expérience n'a pas vérifié cette prévision.

V. INTERPRÉTATION. — Avant d'aller plus loin dans l'exposé des faits, je vais chercher à interpréter ceux que nous possédons actuellement; nous verrons que l'explication que j'en vais donner sera constamment confirmée par la suite.

Le principe du déplacement de l'équilibre nous apprend qu'un système perturbé se défend contre les variations qu'on cherche à lui imposer; la défense d'ailleurs est beaucoup plus vive qu'il ne pourrait sembler à première vue : c'est sur les points où l'attaque est la plus rude qu'elle se produit avec le plus d'intensité. Un liquide s'évapore par sa surface; c'est cette surface qui subit les changements les plus profonds : elle se transforme par le jeu même de l'évaporation en une pellicule qui est en équilibre avec la vapeur avoisinante, et devient pour le reste du liquide une carapace protectrice.

Les résultats de mes expériences peuvent s'expliquer entièrement en supposant :

1° *Que la surface du liquide prend, non la température T_B du bain, mais la température T_F pour laquelle il y a équilibre entre la phase gazeuse et le liquide sous la pression utilisée dans l'expérience* ⁽¹⁾;

des liquides purs. Les résultats que j'ai obtenus par cette méthode pour l'éther et le sulfure de carbone concordaient très bien avec les valeurs ordinairement admises. Ce procédé cesse d'être valable dans le cas des dissolutions, le corps dissous formant très vite une couche saturée à la surface du dissolvant qui s'évapore.

⁽¹⁾ Bien entendu il résulte de l'existence même de l'évaporation que la température de la surface du liquide est un peu supérieure à la température d'équilibre T_F , mais elle ne lui est supérieure que d'une quantité inappréciable expérimentalement.

2° *Que les vitesses vraies d'évaporation sont considérablement plus grandes que les vitesses observées (au moins 10 fois); que les vitesses apparentes ne dépendent que de la rapidité avec laquelle se fait l'afflux de la chaleur à la surface du liquide qui s'évapore.*

Partant de cette hypothèse, je vais tenter d'estimer la valeur des vitesses apparentes d'évaporation; il me suffira pour cela d'écrire que la chaleur qui entre dans le tube a même valeur absolue que le refroidissement provoqué par l'évaporation.

Là surface du liquide étant à la température T_p pour laquelle il y a équilibre entre la vapeur à la pression P et le liquide, on peut écrire en première approximation que la chaleur Q qui entre dans le tube par unité de temps est, d'après la loi de Fourier,

$$Q = ar(T_B - T_p),$$

a désignant une constante, r représentant le rayon du tube qui est proportionnel au périmètre ⁽¹⁾.

D'autre part, le froid produit dans le même temps par l'évaporation est égal au produit de la masse évaporée par sa chaleur latente L_p ; c'est donc

$$Q = \pi r^2 v d L_p,$$

d désignant la densité du liquide, et L_p sa chaleur latente.

(1) Dans un tube très étroit, l'afflux calorifique se fait principalement par les parois; la chaleur qui passe des couches profondes du liquide à sa surface est relativement négligeable. L'expérience montre en effet que dans un tube très large, l'évaporation est au moins 100 fois plus lente que dans un tube très fin. La pellicule froide qui se trouve à la surface du liquide est extrêmement mince; les lignes de force du flux calorifique partent donc d'une surface assez notable du côté du bain et convergent fortement vers la paroi interne du tube; par suite, tant qu'elle reste petite, la hauteur de la couche froide reste sans grande influence sur l'apport de chaleur.

à la température T_p de sa surface; v est la vitesse d'évaporation.

En égalant ces deux expressions, il vient en désignant par M une constante

$$v = \frac{M (T_B - T_p)}{r d L_p}.$$

Cette formule exprime que la vitesse apparente d'évaporation est en première approximation une fonction linéaire de la température T_B du bain; c'est, nous l'avons vu, un résultat conforme à l'expérience. Je vais indiquer maintenant d'autres vérifications de la relation précédente.

VI. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR ET DU DIAMÈTRE DU TUBE. — Si, dans les mêmes conditions de température et de pression, on mesure les vitesses d'évaporation v_1 et v_2 dans des tubes *minces de même épaisseur*, mais de rayons différents r_1 et r_2 , on aura

$$v_1 = \frac{M (T_B - T_p)}{r_1 d L_p}, \quad v_2 = \frac{M (T_B - T_p)}{r_2 d L_p};$$

d'où

$$v_1 r_1 = v_2 r_2.$$

Voici, avec de l'éther, les valeurs obtenues à 55° sous la pression de 80^{cm} de mercure pour deux tubes minces de même épaisseur 0^{mm},29 :

Premier tube : $v_1 = 0,0171$ cm : s, $r_1 = 1^{\text{mm}}, 28$, $v_1 r_1 = 0,022$

Deuxième tube : $v_2 = 0,0242$ cm : s, $r_2 = 0^{\text{mm}}, 86$, $v_2 r_2 = 0,021$

Pour un même diamètre intérieur la vitesse d'évaporation diminue lorsque l'épaisseur des parois augmente.

VII. ÉTUDE COMPARATIVE DE L'ÉTHER ET DU SULFURE DE CARBONE. — L'étude comparative des liquides assez

fortement surchauffés va nous permettre une fois de plus de vérifier les hypothèses proposées plus haut.

Tout d'abord nous allons voir qu'elles nous conduisent à la règle suivante : *Dans des conditions données de température et de pression le rapport des vitesses d'évaporation d'un liquide dans deux tubes minces différents est à peu près indépendant de la nature de ce liquide.* Nous avons vu que la vitesse d'évaporation dans un tube 1 est donnée par

$$v_1 = \frac{M_1(T_B - T_P)}{r_1 dL_P}.$$

Dans les mêmes conditions de température et de pression, on aura pour le même liquide dans un autre tube 2

$$v_2 = \frac{M_2(T_B - T_P)}{r_2 dL_P},$$

d'où

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{M_1 r_2}{M_2 r_1}.$$

Si l'on étudie maintenant les vitesses v'_1 et v'_2 pour un second liquide dans les mêmes tubes 1 et 2, on devra avoir, si ces deux vitesses sont elles aussi, mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression,

$$\frac{v'_1}{v'_2} = \frac{M_1 r_2}{M_2 r_1}.$$

Les expériences ont été faites avec deux tubes, le premier de diamètre extérieur 2^{mm},31 et de diamètre intérieur 1^{mm},70. Le second de diamètre extérieur 0^{mm},30 et de diamètre intérieur 0^{mm},20.

Sous la pression de 80^{cm} de mercure et à 50°, les vitesses observées avec de l'éther ont été

$$v_1 = 0,0773 \text{ (1^{er} tube), } \quad v_2 = 0,0156 \text{ (2^e tube)}$$

Sous la pression de 80^{cm} de mercure et à 57° les vitesses observées avec du sulfure de carbone ont été :

$$v'_1 = 0,0284 \text{ (1^{er} tube), } \quad v'_2 = 0,0060 \text{ (2^e tube)}$$

On a

$$\frac{v_1}{v_2} = 4,9, \quad \frac{v'_1}{v'_2} = 4,7.$$

Nous allons maintenant *comparer les vitesses d'évaporation de deux liquides dans un même tube.*

Pour le premier et le second liquide, on aura

$$v_1 = \frac{M(T_B - T_P)}{r d L_P}, \quad v'_1 = \frac{M(T'_{B'} - T'_{P'})}{r d' L_{P'}},$$

d'où

$$v'_1 = v_1 \frac{T'_{B'} - T'_{P'}}{T_B - T_P} \frac{d L_P}{d' L_{P'}}.$$

Les expériences ont été faites avec de l'éther et du sulfure de carbone dans un tube de diamètre extérieur 2^{mm},31 et de diamètre intérieur 1^{mm},70. Pour les deux liquides, on a opéré sous la pression de 80^{cm} de mercure. On a alors :

Pour l'éther

$$T_P = 36^{\circ},5, \quad L_P = 88,5;$$

Pour le sulfure de carbone,

$$T_{P'} = 47^{\circ},8; \quad L_{P'} = 83,6.$$

Dans le cas de l'éther, la température du bain était $T_B = 45^{\circ},5$; la vitesse observée, $v_1 = 0,0103$.

Dans le cas du sulfure de carbone, la température du bain était $T_{B'} = 56^{\circ},8$; la vitesse observée, $v'_1 = 0,0060$.

Si l'on calcule cette même vitesse v'_1 , d'après la formule précédente, on obtient $v'_1 = 0,0061$.

VIII. COMPARAISON AVEC LA LIMITE SUPÉRIEURE DES VITESSES D'ÉVAPORATION. — Nous avons vu (Introduction, § III et § IV) qu'on obtenait une limite supérieure des vitesses d'évaporation en faisant l'hypothèse que le liquide pouvait capter toutes les molécules de vapeur qui

viennent le toucher et que cette limite est donnée par l'expression

$$V = 4,38.10^{-5} \frac{(P-p)}{d} \sqrt{\frac{M}{T}}.$$

Nous avons vu aussi que si le liquide ne peut prendre qu'une fraction α des molécules qui le touchent, on a

$$v = 4,38.10^{-5} \frac{(P-p)}{d} \alpha \sqrt{\frac{M}{T}}$$

et que, par suite,

$$\alpha = \frac{v}{V}.$$

En prenant pour v les *plus grandes valeurs* que j'ai pu observer avec les liquides fortement surchauffés, on trouve environ ⁽¹⁾

$$\alpha = \frac{1}{100}.$$

Comme nous avons vu que les vitesses observées ne sont que des vitesses apparentes au moins dix fois trop faibles, on a en réalité

$$\alpha > \frac{1}{10}.$$

Ainsi, dans certaines conditions, quand un liquide se trouve en présence de sa vapeur saturée, il peut prendre au moins un dixième des molécules qui viennent le frapper.

Plus loin, en étudiant des liquides et des solides *extrêmement peu surchauffés*, nous verrons qu'on peut observer

⁽¹⁾ *Exemple.* — Éther étudié sous la pression de 80^{cm} dans un tube de 0^{mm},22 de diamètre extérieur et de 0^{mm},15 de diamètre intérieur :

	Température.		
	40.	50.	60.
v observée.....	0,036	0,132	0,228
V calculée.....	2,77	12,10	24,14
α	0,013	0,011	0,009

directement des vitesses seulement quatre fois plus petites que la limite supérieure indiquée par la théorie cinétique, et qu'il est vraisemblable que cette limite peut même parfois être atteinte.

IX. RÉSUMÉ. — Dans un tube très fin, la vitesse d'évaporation d'un liquide assez fortement surchauffé placé en présence de sa vapeur non saturée est donnée par la formule

$$v = \frac{M (T_B - T_P)}{r d L},$$

M étant une constante, T_B la température du thermostat dans lequel est plongé le tube, T_P la température d'équilibre entre le liquide et la vapeur sous la pression P utilisée dans l'expérience, d la densité du liquide, L sa chaleur latente, r le rayon du tube.

Cette formule vérifiée par l'expérience montre :

1° Que par suite du refroidissement produit par l'évaporation, la température de la surface du liquide est non la température du bain T_B , mais à très peu près la température T_P qui correspond à l'équilibre.

2° Que les vitesses d'évaporation observées sont proportionnelles à l'afflux de chaleur à la surface du liquide.

3° Que les vitesses réelles d'évaporation sont presque instantanées par rapport à l'afflux de chaleur et, par suite, par rapport aux vitesses apparentes.

En comparant les vitesses trop petites fournies par l'expérience avec la limite supérieure imposée par la théorie cinétique, on trouve le résultat suivant :

Dans certaines conditions, *un liquide en équilibre avec sa vapeur peut s'emparer d'au moins un dixième des molécules qui viennent le frapper.*

CHAPITRE II.

Étude des liquides très peu surchauffés.

I. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — De ce qui précède il résulte :

1^o Qu'on ne peut mesurer dans l'air les *vitesse vraies* d'évaporation, un phénomène de diffusion masquant celui que l'on désire étudier;

2^o Qu'on ne peut pas davantage les mesurer lorsque la vapeur est seule maintenue au-dessus du liquide, mais à une pression notablement inférieure à la tension d'équilibre : Pour les liquides un peu *fortement surchauffés*, on n'observe qu'une vitesse *apparente*, fonction seulement de l'afflux de chaleur sur la surface qui s'évapore.

Ainsi est-on conduit à examiner les liquides très *faiblement surchauffés*, c'est-à-dire maintenus seulement en présence de leur vapeur et sous une pression différant de la tension d'équilibre de 5^{mm} à 6^{mm} au plus.

Mais ici deux cas peuvent se présenter :

1^o La surchauffe ne correspond qu'à une différence de pression plus petite que 0^{mm},1 de mercure; l'évaporation est alors si lente que le froid qu'elle produit est très rapidement compensé par l'apport calorifique venu de l'extérieur; aucune ambiguïté ne règne sur la température du corps qui s'évapore.

2^o La surchauffe correspond à une différence de pression comprise entre 1^{mm} et 5^{mm} de mercure, l'afflux de chaleur ne compense plus alors qu'en partie le refroidissement produit par l'évaporation : la température de la surface du corps ne peut se déterminer qu'approximativement et par des mesures pénibles.

Ainsi ce deuxième cas présente de grosses difficultés expérimentales; c'est celui pourtant dans lequel je me suis toujours placé; pourquoi? Mon but était de déterminer

les échanges qui se produisent entre un liquide et sa vapeur saturée, nous savons qu'il faut pour cela comparer les vitesses expérimentales avec la limite supérieure (Introduction, § IV)

$$V = 4,38 \times 10^{-5} \frac{(P-p)}{d} \sqrt{\frac{M}{T}}$$

Cette limite ne se calculera que si l'on connaît la tension de vapeur P. Comme les tensions de vapeur ne sont déterminées d'une manière un peu précise qu'au-dessus de 0^{mm},6, force était de conduire aussi nos mesures dans cette région, nous plaçant ainsi dans le cas le plus défavorable.

II. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — L'appareil utilisé est représenté sur la figure 5; c'est, somme toute, un tube de Watt dont la branche A est maintenue à une température supérieure à celle de la branche B. Le vide étant fait dans l'appareil, on observe la distillation du corps étudié de la branche A vers la branche B. Le vide aussi parfait que possible était obtenu à l'aide de la trompe à mercure (0^{mm},02 de mercure).

On s'arrange toujours de telle sorte qu'à la température où se trouve B la tension de vapeur du corps étudié soit pratiquement nulle. Pour observer par exemple la sublimation de la naphthaline, on maintiendra B à la température du laboratoire (tension correspondante inférieure à 0^{mm},08) et l'on portera A à des températures variant entre 50° et 80° (tensions variant entre 0^{mm},81 et 6^{mm},43) Dans ces conditions, on pourra dire, sans erreur sensible, qu'on observe les vitesses de sublimation de la naphthaline dans le vide.

On remarquera sur la figure 5 que le tube A est très étroit c'est qu'il s'agit d'obtenir toujours un réchauffement rapide de la substance qui se vaporise.

A l'aide d'une lunette de cathétomètre, on suit l'évapo-

ration de la substance dans le tube A en comparant la position de sa surface avec celle d'un trait de repère *d*. La mesure des temps se fait, avec un chronomètre à cran d'arrêt.

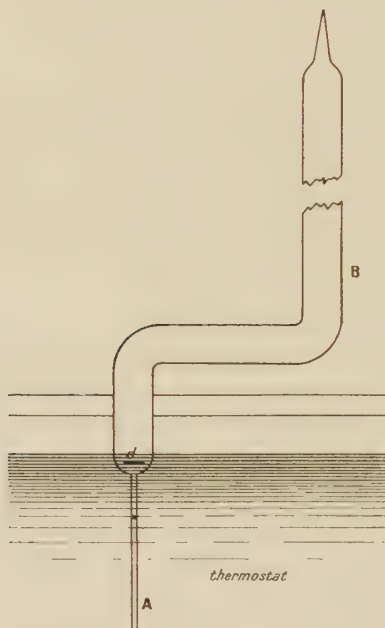


Fig. 5.

Un thermomètre donne la température du thermostat où plonge le tube A.

Afin d'éviter le plus possible le rayonnement calorifique du thermostat, celui-ci était entouré d'un isolant thermique (bois et amiante).

Après chaque expérience, on refaisait distiller la substance étudiée du tube B vers A afin de rendre l'appareil propre à de nouvelles déterminations ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Dans le cas de l'iode toutefois, il fallait pour chaque détermination procéder à un nouveau remplissage du tube A qu'on plongeait après l'avoir ouvert dans de l'iode fondu.

Nous verrons qu'il est nécessaire de faire avec un même appareil plusieurs centaines de déterminations; c'est là la plus grande difficulté au point de vue expérimental, étant donnée la très grande fragilité de l'instrument (1).

(1) Je voudrais signaler le principe d'un autre appareil que j'ai mis au point, mais dont je n'ai pas trouvé jusqu'ici le temps de faire usage. Il est nécessaire, pour notre étude, de faire évaporer les liquides sous des pressions p très voisines de la tension d'équilibre P . Une difficulté se présente dès lors : *Comment, pour une valeur quelconque de P , pourra-t-on réaliser des différences $P - p$ peu considérables*; cette difficulté apparaîtra nettement si l'on rappelle que, sauf lorsqu'elles sont très petites, les tensions de vapeur varient extrêmement vite avec la température (2^{mm} à 3^{mm} de mercure pour $\frac{1}{10}$ de degré par exemple).

J'ai écarté l'obstacle qui se présente ici *en compensant toujours les variations de P par des variations égales de p , de telle sorte que l'expression $P - p$ reste indépendante de la température entre des limites assez larges.*

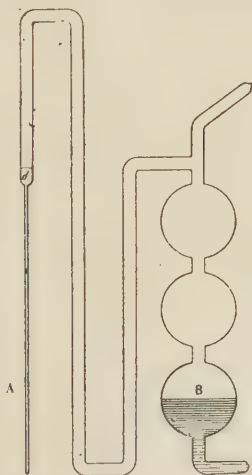


Fig. 6.

L'appareil utilisé est représenté sur la figure 6, le tube capillaire A renferme le liquide à étudier; dans l'autre branche B se trouve le

III. EXPÉRIENCES DE VÉRIFICATION. — Il était nécessaire, avant d'utiliser l'appareil que je viens de décrire, de faire quelques expériences de vérification susceptibles d'en justifier l'emploi.

1^o Les corps sur lesquels on opère doivent être très purs, sans quoi les vitesses d'évaporation sont diminuées ou augmentées par la présence de produits plus ou moins volatils. J'ai toujours eu soin de faire subir aux corps sur lesquels j'expérimentais un nombre de distillations suffisant pour qu'en les distillant une fois de plus, la vitesse d'évaporation n'en fût pas modifiée (¹).

2^o J'ai vérifié que tant que le tube B ne devient pas trop petit, les résultats trouvés sont indépendants de sa forme.

3^o La condensation des vapeurs s'effectue dans le tube B; j'avais pensé que cette condensation était facilitée par la présence de la substance à l'état condensé (cristaux fixés aux parois par exemple). L'expérience m'a montré qu'il n'en était rien : il n'y a donc pas de précautions spéciales à prendre à cet égard.

même liquide contenant un autre corps en dissolution. Le tout plonge dans un thermostat dont il suffit simplement (et c'est un avantage) de maintenir la température uniforme. Comme la tension de vapeur P du liquide pur est supérieure à celle p de la solution, la distillation se fait de A vers B. Peu importe si, d'une expérience à l'autre, la température s'est un peu modifiée puisque $P - p$ lui, est resté sensiblement invariable.

La plus grande difficulté que l'on rencontre consiste à empêcher le passage de la substance dissoute de la région B vers la région A, on y parvient en augmentant la distance qui les sépare, d'où la complication apparente de l'appareil.

Je laisse de côté les procédés de remplissage et autres manipulations faciles à imaginer, ils n'exigent que de très nombreuses précautions.

(¹) Ce critérium est plus sensible que la mesure d'un point de fusion ou d'ébullition.

IV. VARIATIONS DE VITESSE LE LONG DU TUBE CAPILLAIRE A. — Toutes choses égales d'ailleurs, on constate que la *vitesse d'évaporation décroît lorsque le niveau du liquide ou du solide étudié descend dans le tube capillaire A.* Par exemple avec un tube de diamètre extérieur $0^{\text{mm}},22$ et de diamètre intérieur $0^{\text{mm}},15$, l'étude à 45° de l'évaporation de la naphtaline dans le vide a fourni les nombres suivants :

Distance au sommet du tube.	Vitesses (en cm : sec).
cm	
0,12.....	0,00108
0,21.....	0,00089
0,23.....	0,00088
0,43.....	0,00055
0,55.....	0,00050
0,68.....	0,00031
0,90.....	0,00022
1,07.....	0,00017

Avec le même tube à $52^{\circ},2$, on a les valeurs suivantes :

Distance au sommet.	Vitesses (en cm : sec).
cm	
0,11.....	0,00224
0,18.....	0,00201
0,21.....	0,00197
0,30.....	0,00165
0,43.....	0,00129
0,48.....	0,00116
0,58.....	0,00082
0,65.....	0,00076
0,75.....	0,00063

Ces résultats sont traduits graphiquement sur la figure 7.

L'expérience montre en outre que les *courbes représentatives coupent l'axe des vitesses sous un angle d'autant plus petit que le diamètre du tube utilisé est plus fin.* En

d'autres termes, *plus le capillaire est étroit, plus la chute de vitesse s'y fait rapidement.*

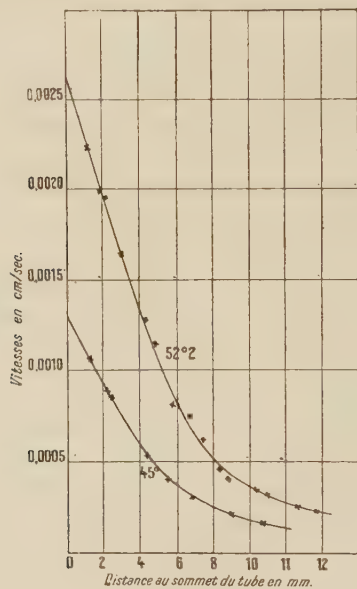


Fig. 7.

Avec deux tubes ayant respectivement comme diamètres intérieurs $0^{\text{mm}},20$, et $0^{\text{mm}},11$, on trouve qu'à 65° les vitesses à partir du sommet sont entre elles dans les rapports suivants :

1° Pour le tube de diamètre intérieur $0^{\text{mm}},20$:

Distance au sommet.	Vitesse en valeur relative.
cm	
0.....	1
0,5.....	0,66
1.....	0,39
1,5.....	0,24
2.....	0,15

2° Pour le tube de diamètre intérieur $0^{\text{mm}},11$:

Distance au sommet,	Vitesse
cm	en valeur relative.
0.....	1
0,5.....	0,44
1.....	0,21
1,5.....	0,10
2.....	0,05

Pour expliquer les résultats précédents, il suffit de rappeler que l'écoulement d'un gaz dans un tube est accompagné d'une résistance d'autant plus considérable que ce tube est plus fin ⁽¹⁾; dès lors s'impose la conclusion : *les vitesses d'évaporation devront se mesurer au sommet du capillaire A, là où la résistance est nulle.*

Comment mesurer ces vitesses ? On devra, pour chaque tube et pour chaque température, construire une courbe analogue à celle représentée sur la figure 7. L'intersection de cette courbe avec l'axe des vitesses donnera la grandeur cherchée. (Avec la représentation graphique de la page 101, on a $v = 0,0026$ à $52^{\circ},2$; $v = 0,0013$ à 45° .)

Pour faire cette détermination d'une manière correcte, il faut que la courbe soit tracée exactement; on devra donc dans chaque cas répéter les expériences trois ou quatre fois et les multiplier au voisinage du sommet. Ainsi la méthode de mesure que j'ai proposée, simple dans

(1) En réalité on doit tenir compte encore : 1° du léger échauffement qui se produit à la surface du corps qui s'évapore lorsque la vitesse diminue (voir paragraphe suivant); 2° du fait que la pression au-dessus du corps étudié devient d'autant plus considérable qu'il s'éloigne davantage du sommet du capillaire.

Tenant compte de ces diverses causes, on explique facilement dans leurs détails les résultats expérimentaux mentionnés plus haut. Faute de données assez précises, on ne peut pourtant aller jusqu'à une vérification quantitative.

son principe, est pénible et longue dans son application; pour trouver la vitesse en haut du tube, il est nécessaire de faire une vingtaine de déterminations accessoires.

Dans ce qui précède j'ai supposé que l'on connaissait exactement le point où commençait le capillaire; en fait, on ne peut éviter qu'il ne s'attache au gros tube qui le surmonte par un raccordement tronconique. J'ai toujours pris soin de construire un grand nombre d'appareils et d'éliminer ceux qui présentaient un raccordement trop grand; malgré cela, il subsiste une indétermination d'environ 1^{mm} dans la définition précise du sommet du capillaire.

De cette indétermination résulte une erreur assez grave, elle signifie en effet que dans la figure 7, on peut déplacer l'axe des vitesses de 1^{mm} à droite ou à gauche, ceci correspond à une erreur absolue de 0,00034 à 52° et de 0,0002 à 45° et par suite à une erreur relative de $\frac{1.4}{100}$ à 52° , 2 et de $\frac{15}{100}$ à 45° .

D'une manière générale avec les tubes que j'ai employés, *l'approximation sur les vitesses est de 10 à 20 pour 100*. D'après les courbes qui donnent les vitesses en fonction de la température (*voir plus loin*) on trouve que l'erreur précédente sur les vitesses ne correspond qu'à une *imprécision de 0°,8 à 1°,5 sur les températures*, ce qui est assez peu de chose.

Remarquons d'ailleurs que cette erreur non systématique doit s'éliminer en partie lorsqu'on prend, comme je l'ai toujours fait, les moyennes relatives à plusieurs tubes.

Dernière observation : Si l'on ne veut pas exagérer par trop les erreurs, il faudra que les courbes de la figure 7 ne soient pas trop effilées, ce qui implique, nous l'avons vu, *qu'on ne doit pas utiliser des tubes capillaires à de rayons trop petits*.

V. CORRECTION DE TEMPÉRATURE. — L'étude de l'éther nous a montré (Chap. I) que la surface du liquide se refroidissait d'une manière intense lorsque l'évaporation est rapide. Bien que dans les conditions où nous nous plaçons maintenant ce refroidissement soit beaucoup plus petit, il ne faudra pas moins en tenir compte. Cela est d'autant plus obligatoire que nous savons qu'on ne peut utiliser des capillaires extrêmement étroits où le réchauffement se ferait presque instantanément. Voyons d'abord de quel ordre de grandeur peuvent être les diamètres de ces tubes ?

L'aspect que présente un solide en se sublimant dans notre appareil nous renseignera de suite à cet égard. Dans un tube un peu large (plus de 0^{mm},25 de diamètre) et au début, la matière qui est sur les bords disparaît plus vite que celles qui se trouve au centre, si bien qu'au bout d'un instant la surface du solide a l'aspect représenté sur la figure 8 : un disque plat avec au centre une surface

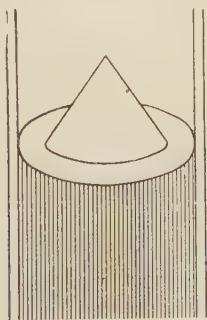


Fig. 8.

conique d'autant plus haute que l'évaporation est plus rapide. A partir de ce moment, le solide disparaît en conservant toujours à peu près la même configuration extérieure : les vitesses avec lesquelles s'abaissent le sommet du cône et la partie plane sont à peu près identiques.

L'interprétation du phénomène n'est pas douteuse; sur les bords le réchauffement se faisant plus vite, la matière plus chaude s'y vaporise plus rapidement; cela d'ailleurs ne continue pas indéfiniment : le cône émet de la vapeur, celle-ci fournissant des molécules au solide périphérique en diminue d'autant la vitesse d'évaporation : un régime finit par s'établir.

Il n'est pas possible évidemment de faire d'expériences dans ces conditions : on doit s'arranger de telle sorte que la surface qui s'évapore soit à une température uniforme, c'est-à-dire sans protubérance. Ceci n'a lieu qu'avec des tubes très étroits; comme d'ailleurs on ne peut choisir leurs rayons aussi petits qu'on veut, il se trouve que pratiquement *on est limité à l'usage de capillaires à parois aussi fines que possible ayant un diamètre intérieur compris entre 0^{mm},1 et 0^{mm},25.*

La température de la surface plane du solide bien qu'uniforme ne se confond pas nécessairement avec celle du thermostat où se trouve plongé le capillaire. On peut se rendre compte approximativement de combien elle lui est inférieure.

Reprenons le raisonnement du Chapitre précédent (§ V) nous voyons qu'entre la vitesse v et la différence de température ΔT existe la relation

$$\Delta T = \alpha v dL,$$

d étant la densité du corps étudié, L sa chaleur latente, α un coefficient qui dépend de la nature et de la forme du tube qu'on emploie. Utilisons maintenant ce tube pour faire avec l'éther une expérience d'évaporation rapide analogue à celle du Chapitre I. On aura

$$\Delta T_1 = \alpha v_1 d_1 L_1,$$

relation où cette fois on connaît non seulement $v_1 d_1 L_1$, mais aussi, nous l'avons vu, ΔT_1 .

Éliminant dès lors α , il vient

$$\Delta T = v \left[\frac{dL}{d_1 L_1} \frac{\Delta T_1}{v_1} \right] = a v.$$

$\frac{\Delta T_1}{v_1}$ est l'inverse du coefficient angulaire des droites de la figure 4, on peut le déterminer expérimentalement; comme d'autre part d , L , d_1 et L_1 sont connus, il est facile de calculer a ⁽¹⁾.

Avec les tubes que j'ai utilisés, on trouve que si v est exprimé en centimètres par seconde, on a

$$200 < a < 1000.$$

Les vitesses que j'ai observées sont comprises entre 0,0003 et 0,018 cm : sec. La correction de température pour les faibles vitesses est donc de 0°,06 à 0°,03; elle est de 3°,6 à 18° pour les plus grandes ⁽³⁾.

Cette correction d'ailleurs ne me paraît pas excessivement précise; admettons qu'elle comporte une indétermination de 25 pour 100, il en résultera que pour les faibles vitesses l'erreur sur les températures peut être de l'ordre de 0° à 0°,1 et pour les grandes de l'ordre de 1° à 4°,5 ⁽²⁾ ⁽³⁾.

VI. TRAVAUX DE H. HERTZ. — Dès 1882, l'illustre

⁽¹⁾ Il faut mesurer v_1 au sommet du tube, puisque c'est là aussi que l'on mesure v . Le tube qu'on utilise n'a donc besoin d'être bien cylindrique que sur une longueur de quelques millimètres, encore est-il nécessaire avant usage d'observer au micromètre si cette condition est bien remplie.

⁽²⁾ Nous savons que la couche refroidie est si mince qu'il n'est pas possible de mesurer directement sa température; une pince thermo-électrique employée pour cet usage présenterait encore des dimensions beaucoup trop considérables.

⁽³⁾ Naturellement ce n'est que dans des cas exceptionnels que j'ai fait usage de tubes comportant une correction de température par trop grande.

physicien allemand H. Hertz ⁽¹⁾ avait étudié l'évaporation des liquides très peu surchauffés. Dans son principe, l'appareil qu'il utilisait était identique à celui que j'ai décrit : les deux branches d'un tube de Watt sont portées à des températures différentes; dans la plus chaude on produit l'évaporation du liquide étudié; dans la plus froide se condense la vapeur.

Les observations de H. Hertz ont été faites sur le mercure; c'est là un choix particulièrement habile, étant donnée la grande conductibilité calorifique de ce corps. Les détails de son appareil sont moins heureux et rendent, d'après sa propre appréciation, ses mesures très douteuses.

C'est ainsi qu'au lieu de placer le corps qui s'évapore dans un tube capillaire à parois très minces, il le place dans un large tube à parois épaisses. Nous avons dit que ce dispositif présente les inconvénients suivants :

1^o La température n'est pas uniforme sur toute la surface en évaporation;

2^o La correction de température est considérable.

Il en existe un troisième : les quantités de liquide distillé étant très grandes, la condensation se fait partout et en particulier dans les régions intermédiaires entre la partie chaude et la partie froide, la condensation d'ailleurs contribue à élever la température en divers points de l'appareil : On ne sait plus du tout sous quelle pression se font les mesures.

Il semble toutefois que les déterminations faites aux plus basses températures donnent à peu près l'ordre de grandeur des vitesses d'évaporation. C'est ainsi qu'à titre d'indication, nous pourrions conserver les nombres

⁽¹⁾ H. HERTZ, *Annalen der Physik und Chemie*, t. XVIII, 1882, p. 177.

suivants relatifs au mercure :

Température.	Vitesses (en cm : sec).
0	
100.....	0,00013
110.....	0,00022
120.....	0,00035
130.....	0,00053
140.....	0,00078

VII. EXEMPLE D'UNE DÉTERMINATION. — Avant d'exposer mes propres résultats, je vais indiquer sur un exemple particulier comment je faisais mes déterminations.

Soit, par exemple, à étudier la vitesse d'évaporation de la naphthaline.

Un des tubes utilisés ayant 0^{mm},20 de diamètre extérieur et 0^{mm},11 de diamètre intérieur :

1^o On commence par déterminer à diverses températures les vitesses d'évaporation au sommet de ce capillaire. On utilise pour cela la méthode indiquée au paragraphe IV; on trouve ainsi sans correction les résultats bruts transcrits dans le Tableau ci-dessous :

Température.	Vitesses (en cm : sec).
0	
40.....	0,00058
45.....	0,00118
50.....	0,00230
55.....	0,00370
60.....	0,00620
65.....	0,00890
70.....	0,01390
75.....	0,01830

2^o On trace la courbe qui représente ces observations (courbe en pointillé de la figure 9).

3^o Utilisant la méthode indiquée au paragraphe V, on détermine la correction de température en faisant éva-

porer de l'éther dans le capillaire sous une pression connue ⁽¹⁾.

On trouve ainsi

$$\Delta T = 260 v.$$

Par suite la vitesse d'évaporation 0,0089 correspond non à la température de 65°, mais à la température de

$$65^\circ - 260 \times 0,0089 = 65^\circ - 2^\circ,3 = 62^\circ,7.$$

4° Ayant fait la même correction pour toutes les déterminations expérimentales, on trace la courbe correspondante (courbe en trait plein sur la figure 9).

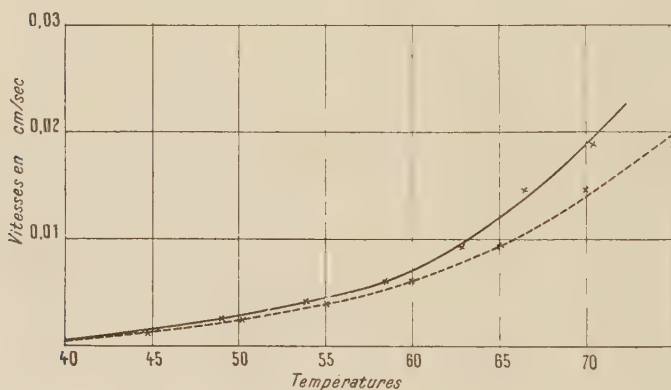


Fig. 9.

5° On trace des courbes semblables avec une série de tubes et l'on prend la moyenne des résultats.

Exemple. — Pour trois tubes différents, on trouve que la vitesse 0,010 cm : sec correspond aux températures :

$$64^\circ, 66^\circ, 66^\circ,5.$$

(1) En fait, cette détermination est effectuée la première afin d'éviter l'embarras dans lequel on se trouverait si l'appareil venait à se briser.

On prend comme résultat final :

La vitesse 0,010 correspond à la température

$$\frac{64^{\circ} + 66^{\circ} + 66^{\circ},5}{3} = 65^{\circ},5.$$

VIII. ÉTUDE DE LA NITROBENZINE. — L'étude de la nitrobenzine a été faite avec quatre tubes différents :

Tube.	Diamètres	
	intérieur.	extérieur.
	mm	mm
I.....	0,23	0,30
II.....	0,19	0,26
III.....	0,09	0,16
IV.....	0,12	0,24

Les résultats ⁽¹⁾ trouvés relativement à l'influence de la température sur la vitesse d'évaporation dans le vide sont résumés dans le Tableau suivant :

Vitesses (en cm : sec).	Températures.				
	Tube I.	Tube II.	Tube III.	Tube IV.	Moyennes.
0,001.....	42,5 ⁰	41,6 ⁰	39,5 ⁰	40 ⁰	41 ⁰
0,002.....	46,8	46	44	44,6	45,5
0,003.....	49,2	49	47,2	47,5	48
0,004.....	51,2	51,2	49,8	49,8	50,5
0,005.....	52,8	53	52	51,7	52,5
0,006.....	54,4	54,6	53,7	53,4	54
0,007.....	55,5	56	55,4	54,7	55,5
0,008.....	56,5	57,1	56,9	56	56,5
0,009.....	57,2	58,2	58,7	57,2	57,8
0,010.....	57,7	59	59,2	58	58,5

La représentation graphique est donnée sur la figure 10.

(1) Dans un tube très fin de rayon r , le liquide présente à sa surface la forme d'un ménisque hémisphérique; la surface sur laquelle se produit l'évaporation est donc non πr^2 , mais $2\pi r^2$; en conséquence les vitesses observées pour les liquides ont toutes été divisées par 2.

Nous avons vu que l'équation de la courbe ainsi représentée était (1^{re} Partie, Chap. III, § IV)

$$\ln v = - \frac{80894,3}{T} - 209,47 \ln T + 1455,12.$$

IX. ÉTUDE DE LA NAPHTALINE. — L'étude de l'évaporation de la naphthaline a été faite avec quatre tubes différents :

Tube.	Diamètre intérieur du capillaire.	Diamètre extérieur.
	mm	mm
I.....	0,15	0,22
II.....	0,20	0,33
III.....	0,18	0,30
IV.....	0,11	0,20

Les résultats relatifs à l'influence de la température sur la vitesse d'évaporation dans le vide sont résumés dans le Tableau suivant :

Vitesses (en cm : sec.).	Températures.				
	Tube I.	Tube II.	Tube III.	Tube IV.	Moyennes.
0,0003.....	35°	37°	35°	35°	33,5
0,001.....	42,7	49,2	45,5	43,7	43
0,002.....	49,2	54,2	52,5	49,2	51,5
0,004.....	57,2	59,5	58	55	57,5
0,006.....	"	62,5	61,5	58,7	61
0,008.....	"	64,7	64,2	61,2	63,5
0,010.....	"	66,2	66	63,7	63,5
0,012.....	"	67,5	67,7	66	67
0,014.....	"	68,5	69,2	67,5	68,5
0,016.....	"	69,7	70,7	69	69,8

La représentation graphique est donnée sur la figure 10.

Nous avons vu que l'équation de la courbe ainsi représentée était (1^{re} Partie, Chap. III, § IV)

$$\ln v = - \frac{14492,11}{T} - 5,7206 \ln T + 71,551.$$

X. ÉTUDE DE LA SUBLIMATION DE L'IODE. — L'étude de la sublimation de l'iode a été faite avec 10 tubes différents⁽¹⁾.

Tube.	Diamètre intérieur du capillaire.	Diamètre extérieur.
	mm	mm
I.....	0,23	0,49
II.....	0,18	0,31
III.....	0,15	0,28
IV.....	0,19	0,33
V.....	0,20	0,37
VI.....	0,11	0,27
VII.....	0,14	0,23
VIII.....	0,22	0,39
IX.....	0,18	0,26
X.....	0,17	0,26

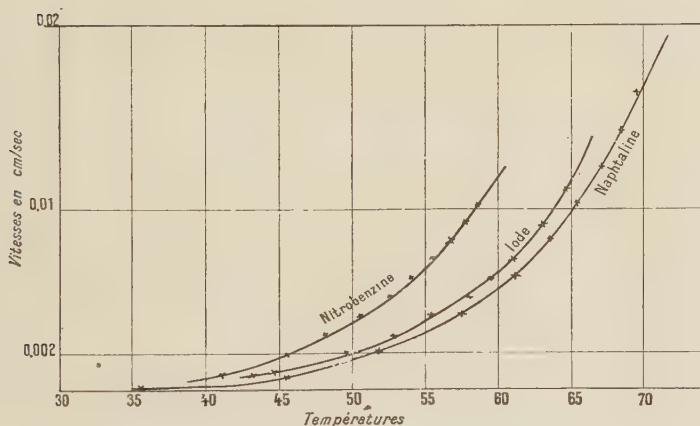


Fig. 10.

Les résultats relatifs à l'influence de la température

(¹) Les corrections de températures étaient très incertaines à cause de la grande densité de l'iode, la concordance des déterminations était peu satisfaisante, aussi j'ai tenu à faire porter les moyennes sur un grand nombre d'expériences.

sur la vitesse de sublimation dans le vide sont résumés dans le Tableau suivant :

Vitesse en cm:sec.	Températures.										Moy.
	Tube I.	Tube II.	Tube III.	Tube IV.	Tube V.	Tube VI.	Tube VII.	Tube VIII.	Tube IX.	Tube X.	
0,0008	45, ⁰ ₇	44, ⁰ ₂	41, ⁰ ₅	41, ⁰ ₅	" ⁰	" ⁰	" ⁰	" ⁰	" ⁰	" ⁰	43 ⁰
0,001	47, ₅	45, ₇	42, ₇	43	"	"	"	"	"	"	44, ₅
0,002	53	51	47	47,7	48,2	48,7	"	50,2	"	"	49,5
0,003	56,5	54	49,5	51	51,7	52,2	"	53,7	"	"	52,5
0,004	59	55, ₇	51, ₇	54	54	54,5	"	56	58,5	"	55,5
0,005	61	"	54	56,2	56,2	56	60,2	58	60,7	"	58
0,006	62,7	"	55,7	"	58	57,2	61,7	59,5	62,2	59,7	59,5
0,007	64	"	57,5	"	"	58,7	63	61	63,7	60,5	61
0,009	"	"	60,2	"	"	61	65	63,5	66,2	62	63
0,011	"	"	"	"	"	62,7	66,5	65,2	"	63,5	64,5

La représentation graphique est donné sur la figure 10.

Nous avons vu que l'équation de la courbe ainsi représentée était (1^{re} Partie, Chap. III, § IV)

$$\ln v = \frac{102771,3}{T} - 276,53 \ln T + 1909,763.$$

XI. ÉCHANGE DE MATIÈRE ENTRE LA PHASE CONDENSÉE ET SA VAPEUR SATURÉE. — Il reste maintenant à mettre en évidence les conclusions qui résultent des expériences précédentes.

Nous avons vu (Introduction, 2^e Partie, § III et IV) que si un liquide ou un solide placé en présence de sa vapeur saturée absorbe toutes les molécules qui viennent le toucher, il doit s'évaporer dans le vide avec la vitesse

$$V = 4,38 \times 10^{-5} \frac{P}{d} \sqrt{\frac{M}{T}},$$

facile à calculer lorsque l'on connaît le poids moléculaire du corps M ainsi que sa tension de vapeur P et sa densité d à la température T.

Si, au contraire, la phase condensée doit être touchée par N molécules avant d'en prendre une, la vitesse qu'on observera sera

$$v = \frac{V}{N},$$

d'où l'on déduit facilement

$$N = \frac{V}{v}.$$

Nous allons examiner pour les divers corps étudiés la valeur qu'il convient d'attribuer à N .

Mercure. — Les valeurs des limites supérieures V ont été calculées en prenant pour les pressions de vapeur P les nombres de Hertz généralement admis.

Les vitesses expérimentales v sont celles déterminées par Hertz et données dans ce Chapitre au paragraphe VI.

Tempé- rature.	Tension de vapeur (mm. de Hg).	V (cm : sec).	v (cm : sec).	N .
100.....	0,285	0,00090	0,00013	6,9
• 110.....	0,478	0,00145	0,00022	6,5
120.....	0,779	0,00239	0,00035	6,8
130.....	1,24	0,00375	0,00053	7
140.....	1,93	0,00577	0,00078	7,3

Ainsi, tenant compte du peu de précision des expériences de Hertz, nous dirons simplement : *Entre 100° et 140° le mercure liquide emprunte à sa vapeur saturée environ 1 molécule sur 7 qui viennent le toucher.*

Nitrobenzine. — Les valeurs des limites supérieures V ont été calculées en prenant pour les pressions de vapeur P les nombres de Kahlbaum ⁽¹⁾.

(1) KAHLBAUM, *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. XXVI, 1898, p. 577.

Les vitesses expérimentales ont été déterminées sur la figure 10 :

Température.	P (mm de Hg).	V (cm : sec).	ν (cm : sec).	N.
40.....	0,4 (e) ⁽¹⁾	0,012	0,0008	15
45.....	0,6 (e)	0,018	0,0018	10
50.....	0,9	0,027	0,0037	7,6
55.....	1,3	0,039	0,0066	5,9
60.....	2	0,060	0,0118	5,1
62,5.....	2,5	0,074	0,0175 (e)	4,2

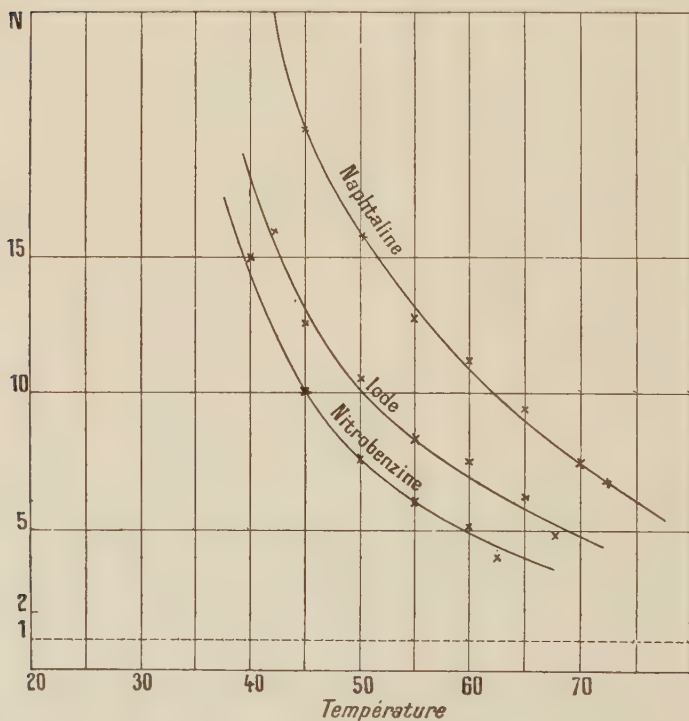


Fig. 11.

(¹) Le symbole (e) veut dire extrapolé.

Ces résultats sont traduits graphiquement sur la figure 11.

Naphtaline. — Les valeurs des limites supérieures V ont été calculées en prenant pour les pressions de vapeur P les nombres de Stelzner, Allen et Darker ⁽¹⁾ qui sont très concordants.

Les vitesses expérimentales ont été déterminées sur la figure 10.

Tempé- rature.	P (mm de Hg).	V (cm : sec).	ϕ (cm : sec).	N.
40.....	0,35	0,0113	0,00043	26
45.....	0,55	0,0177	0,00090	19,9
50.....	0,80	0,0256	0,0016	16
55.....	1,2	0,0381	0,0030	12,7
60.....	1,85	0,0583	0,0052	11,2
65.....	2,8	0,0875	0,0094	9,4
70.....	3,9	0,121	0,0163	7,4
72,5.....	4,55	0,141	0,0212 (e)	6,6

Ces résultats sont traduits graphiquement sur la figure 11.

Iode. — Les valeurs des limites supérieures V ont été calculées en prenant pour les pressions de vapeur P les nombres de Stelzner ⁽²⁾ et de Baxter, Hickey et Holmes ⁽³⁾ qui sont en bonne concordance.

Les vitesses expérimentales ont été déterminées sur la courbe de la figure 10.

⁽¹⁾ STELZNER, *Diss. Erlangen*, 1901. — ALLEN, *Journ. of the Chem. Soc.*, t. I, 1900, p. 400. — BARKER, *Zeit. f. Phys. Chemie* t. LXXI, 1910, p. 235.

⁽²⁾ STELZNER, *Diss. Erlangen*, 1901.

⁽³⁾ BAXTER, HICKEY et HOLMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXIX, 1907, p. 127.

Tempé- rature. (mm de Hg).	P	V (cm : sec).	v. (cm : sec).	N.
42,5....	1,2	0,013	0,0008	16,2
45.....	1,4	0,015	0,0012	12,5
50.....	2	0,021	0,0020	10,5
55.....	3	0,032	0,0038	8,4
60.....	4,4	0,047	0,0062	7,6
65.....	6,6	0,069	0,0112	6,2
67,5....	7,9	0,083	0,0176(e)	4,7

Ces résultats sont traduits graphiquement sur la figure 11.

XII. CONCLUSIONS. — En dépit de leur précision assez faible, les résultats précédents mettent en évidence un certain nombre de conclusions :

1^o Des nombres de Hertz aussi bien que des miens, il résulte qu'un liquide ou un solide placé en présence de sa vapeur saturée ne prend qu'une partie des molécules gazeuses qui viennent le toucher.

2^o Les courbes de la figure 11 montrent que les emprunts de matières faits par la phase condensée à sa vapeur sont d'autant moins importants que la température est plus basse.

C'est ainsi qu'à 40° la nitrobenzine liquide doit être touchée par 15 molécules de vapeur avant d'en capter une alors qu'à 65° elle s'empare de 1 molécule sur 4. L'examen des courbes de la figure 11 donne l'impression qu'aux très basses températures, toutes les molécules de vapeur rebondissent sur la phase condensée comme elles le ferait sur une paroi quelconque et qu'au contraire elles sont totalement absorbées aux hautes températures. Toutefois nos courbes ne portant pas sur une région suffisamment

vaste, on ne saurait affirmer que ces conditions limites peuvent être effectivement atteintes ⁽¹⁾.

3° Autant qu'il soit permis de conclure de la comparaison d'un corps liquide avec deux corps solides, il apparaît que *dans des conditions comparables les échanges de matière entre phase condensée et vapeur sont plus intenses dans le cas d'un liquide que dans le cas d'un solide.*

RÉSUMÉ.

Première Partie.

I. Dans le premier Chapitre, j'ai dressé la liste des formules qui traduisent les résultats expérimentaux de la dynamique physico-chimique; j'ai montré ensuite qu'on pouvait les ramener à une même forme en mettant en évidence la grandeur que Gibbs a nommé *affinité*. Ainsi, *en dehors de toute théorie*, il est possible d'obtenir une formule : 1° qui prolonge les résultats de la Thermodynamique classique, 2° qui a en outre l'avantage de synthétiser nos connaissances relatives aux vitesses de diffusion, de cristallisation, d'évaporation, de dissolution, de réaction, etc.

Un complexe physico-chimique en voie de transformation est constitué par deux systèmes qui évoluent en sens contraire : le système progressif dont la masse augmente, le système régressif dont la masse diminue. La vitesse que l'on observe $\frac{dN}{dt}$ est la résultante des vitesses

(¹) Au lieu de tracer les courbes qui donnent N en fonction de la température, on peut tracer les courbes donnant N en fonction de la tension de vapeur P. Sur ces courbes, il apparaît très clairement que N devient très grand quand P tend vers zéro.

de chacun d'eux; son expression est donnée par la formule

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp. \frac{(\mathcal{A}_{1E} - \mathcal{A}_1)}{RT} - \exp. \frac{(\mathcal{A}_{2E} - \mathcal{A}_2)}{RT} \right].$$

L'indice 1 est relatif au système régressif, l'indice 2 au système progressif. M est une constante dépendant seulement de la température et de la nature des corps en présence, R désigne la constante des gaz, T la température absolue $(\mathcal{A}_{1E} - \mathcal{A}_1)$ et $(\mathcal{A}_{2E} - \mathcal{A}_2)$ représentent pour les deux systèmes antagonistes la différence des affinités qui correspondent à l'équilibre et à l'état qui existe à l'instant t où l'on mesure la vitesse $\frac{dN}{dt}$.

II. Dans le second Chapitre, j'ai retrouvé cette même formule par une voie différente et montré sa signification du point de vue de la théorie moléculaire : j'ai établi qu'elle se présente comme une conséquence très directe des résultats les plus généraux de la doctrine de l'équpartition.

L'idée générale est la suivante : Une molécule ne peut passer d'un système antagoniste à l'autre (*molécule active*) que si elle atteint un *état critique* très différent de l'état moyen de l'ensemble des molécules. D'autre part, la formule de Boltzmann-Gibbs montre immédiatement que pour chaque système le nombre des molécules qui par seconde parviennent à l'état critique est de la forme

$$\lambda \exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_c}{RT} \right),$$

λ étant fixé avec la température.

On a, par suite,

$$\frac{dN}{dt} = \lambda_1 \exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{c1}}{RT} \right) - \lambda_2 \exp. \left(-\frac{\mathcal{A}_{c2}}{RT} \right).$$

Les affinités étant égales lorsque l'équilibre est atteint

$\left(\frac{dN}{dt} = 0\right)$, on a

$$\lambda_1 = \lambda_2,$$

d'où

$$\frac{dN}{dt} = \lambda_1 \left[\exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_1}{RT} \right) - \exp. \left(-\frac{\mathfrak{A}_2}{RT} \right) \right].$$

Comme les affinités à l'équilibre $\mathfrak{A}_{1E}$ et $\mathfrak{A}_{2E}$ sont égales, on peut encore écrire

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{1E} - \mathfrak{A}_1}{RT} \right) - \exp. \left(\frac{\mathfrak{A}_{2E} - \mathfrak{A}_2}{RT} \right) \right].$$

III. Pour amener une molécule depuis l'état moyen jusqu'à l'état critique où elle est apte à réagir, il est nécessaire de lui fournir une certaine énergie E (énergie critique), dans le Chapitre III j'ai montré que la formule de Boltzmann-Gibbs permet d'évaluer cette grandeur E, une fois terminée l'étude expérimentale de l'influence de la température sur la vitesse de transformation.

Si M désigne la vitesse de transformation d'un des systèmes antagonistes au voisinage de l'équilibre, on a

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{M}{\gamma_{A_1}^{\alpha_1} \gamma_{B_1}^{\beta_1} \dots \gamma_{L_1}^{\lambda_1}} \right) = \frac{E}{RT^2},$$

$\gamma_{A_1}, \gamma_{A_2}, \dots$ désignant, suivant les notations ordinaires, les concentrations moléculaires à l'équilibre des corps qui interviennent dans l'équation de transformation suivant les proportions $\alpha_1 A_1 + \beta_1 B_1 + \dots + \lambda_1 L_1$.

Quelques hypothèses très vraisemblables faites sur la valeur de E ont permis de montrer que, si l'on écrit pour la vitesse d'une réaction en milieu homogène,

$$v = k_1 C_{A_1}^{\alpha_1} \dots C_{L_1}^{\lambda_1} - k_2 C_{A_2}^{\alpha_2} \dots C_{L_2}^{\lambda_2},$$

on a

$$\frac{d}{dT} (\ln k_1) = \frac{a_1}{T^2} + \frac{b_1}{T} + c_1, \quad \frac{d}{dT} (\ln k_2) = \frac{a_2}{T^2} + \frac{b_2}{T} + c_2,$$

les constantes b_1 et c_1 étant petites devant la constante a_1 ;

b_2 et c_2 étant petits devant a_2 . Cette conclusion est en accord avec tous les faits connus.

Conformément aux prévisions faites, l'étude expérimentale de l'évaporation et de la sublimation dans le vide m'a montré qu'il était légitime aussi d'appliquer une formule analogue à l'étude des systèmes hétérogènes.

En ce qui concerne l'expression de E en fonction de la nature chimique des corps, je n'ai pu qu'indiquer une série de questions qu'on devra examiner dans l'avenir.

Deuxième Partie.

Dans la deuxième Partie, j'ai étudié expérimentalement l'évaporation des liquides et des solides placés seulement en présence de leur vapeur.

I. On a convenu de dire qu'un liquide est fortement surchauffé quand la vapeur qui le surmonte a une pression inférieure de plus de 7^{mm} à 8^{mm} de mercure à celle de la vapeur saturée.

Dans un tube très fin (moins de 3^{mm} de diamètre), la vitesse d'évaporation d'un liquide assez fortement surchauffé est donnée par la formule

$$V = \frac{K(T_R - T_F)}{r d L},$$

K étant une constante, T_R la température du thermostat dans lequel est plongé le tube, T_F la température d'équilibre entre le liquide et la vapeur sous la pression P utilisée dans l'expérience, d la densité du liquide, L sa chaleur latente, r le rayon du tube.

Cette formule vérifiée par l'expérience montre :

1° Que par suite du refroidissement produit par l'évaporation, la température de la surface du liquide est non à la température du bain T_R , mais à une température T_F

extrêmement voisine de celle qui correspond à l'équilibre sous la pression P ;

2° Que les vitesses d'évaporation observées sont proportionnelles à l'afflux de chaleur à la surface du liquide ;

3° Que les vitesses réelles d'évaporation sont presque instantanées par rapport à l'afflux de chaleur et par suite par rapport aux vitesses apparentes.

II. J'ai étudié l'évaporation de la nitrobenzine et la sublimation de la naphtaline et de l'iode dans le vide, la surchauffe pouvant être considérée comme faible.

Les vitesses croissent extrêmement rapidement avec la température. Voici d'ailleurs les nombres trouvés :

Température.	Vitesses (en cm : sec).		
	Nitrobenzine.	Naphtaline.	Iode.
33.....	"	0,0002	"
40.....	0,0008	0,0004	"
45.....	0,0018	0,0009	0,0012
50.....	0,0036	0,0016	0,0020
55.....	0,0066	0,0030	0,0038
60.....	0,0118	0,0052	0,0062
65.....	"	0,0094	0,0112
70.....	"	0,0162	"

III. J'ai évalué l'importance des échanges de matières qui s'établissent entre une phase condensée et sa vapeur saturée.

La théorie cinétique donne par un calcul facile le nombre de molécules de vapeur qui par seconde viennent toucher l'unité de surface de la phase condensée. Celle-ci ne saurait en prendre un nombre plus grand ni par suite en laisser échapper davantage ; il résulte de là qu'il est possible de déterminer une limite supérieure V des vitesses d'évaporation dans le vide.

En comparant V aux vitesses expérimentales v , on

obtient un nombre $N = \frac{V}{v}$ qui évalue combien de molécules de vapeur doivent toucher la phase condensée avant que l'une d'elles soit captée.

Les résultats trouvés sont les suivants :

Température.	N		
	Nitrobenzine.	Naphtaline.	Iode.
40..... ⁰	15	28	18
45.....	10	20	13
50.....	7,5	16	10,2
55.....	6	13	8,4
60.....	4,8	10,8	7
65.....	4	9	5,8
70.....	»	7,4	4,8

Ainsi les emprunts de matière faits par la phase condensée à sa vapeur sont d'autant moins importants que la température est plus basse; il est assez vraisemblable qu'à froid les molécules de vapeur rebondissent toutes sur la phase condensée et qu'au contraire elles sont toutes captées à chaud.

Vu et approuvé :

Paris, le 5 mai 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 5 mai 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Formation et structure des cristaux en lames très minces.

Vu et approuvé :

Paris, le 5 mai 1914,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 5 mai 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

